



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

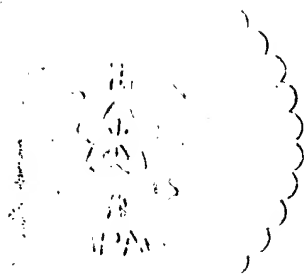
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 2 8 5 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 3 2 8 5 6]

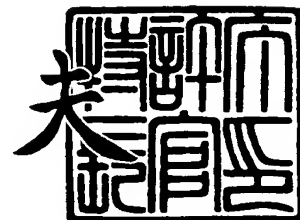
出 願 人 日 亜 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):



2 0 0 4 年 2 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 5 6 7 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 10303026
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M
【発明者】
 【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社
 内
 【氏名】 瀬山 淳
【発明者】
 【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社
 内
 【氏名】 高橋 武志
【特許出願人】
 【識別番号】 000226057
 【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社
 【代表者】 小川 英治
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010526
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合が20%以上であり、かつ

前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるマグネシウムの存在割合が20%以上である非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物の任意の表面において、ジルコニウムの極大ピーク部分を通過する線分に沿ってライン分析を行ったときに、以下の関係式Aを満たし、かつ

前記リチウム遷移金属複合酸化物の任意の表面において、マグネシウムの極大ピーク部分を通過する線分に沿ってライン分析を行ったときに、以下の関係式Bを満たす非水電解質二次電池用正極活物質。

A. (ジルコニウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.2

B. (マグネシウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.2

【請求項 3】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、コバルト酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムから選ばれた少なくとも1種である請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質を正極活物質として用いた正極活物質層を、帯状正極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状正極と、

金属リチウム、

リチウム合金、

リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料、

またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物

から選択される1種を負極活物質として用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状負極と、

帯状セパレータとを具備し、

前記帯状正極と前記帯状負極とを前記帯状セパレータを介して積層した状態で複数回巻回させて、前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している渦巻型の巻回体を構成してなる非水電解質二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解質二次電池用正極活物質および非水電解質二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池用正極活物質（以下、単に「正極活物質」ともいう。）、および非水電解質二次電池に関する。詳しくは、電池特性が非常に向上した、層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極活物質および本発明の正極活物質を正極活物質として用いた非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池は、従来のニッケルカドミウム二次電池などに比べて作動電圧が高く、かつエネルギー密度が高いという特徴を有し、電子機器の電源として広く利用されている。この非水電解質二次電池の正極活物質としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等に代表されるリチウム遷移金属複合酸化物が用いられている。

【0003】

しかしながら、現在では、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラ等に代表されるモバイル電子機器は、さまざまな機能が付与される等の高機能化や、高温や低温での使用等のため、要求特性がより一層厳しいものとなっている。また、電気自動車用バッテリー等の電源への応用が期待されており、これまでの LiCoO_2 を用いた非水電解質二次電池では、十分な電池特性が得られず、更なる改良が求められている。

【0004】

特許文献1には、ジルコニウム (Zr) を添加した $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 \leq x < 1$) もしくはそのコバルトの一部を他の遷移金属で置換したものからなる正極が記載されている。そして、 LiCoO_2 粒子の表面が酸化ジルコニウム ZrO_2 もしくはリチウムとジルコニウムとの複合酸化物 Li_2ZrO_3 に覆われることによって安定化され、その結果高い電位においても電解液の分解反応や結晶破壊を起こすことなく、優れたサイクル特性、保存特性を示す正極活物質が得られることが記載されている。

【0005】

しかしながら、この正極活物質では、近年の非水電解質二次電池に要求されている高充電電位でのサイクル特性、熱安定性を満足することはできなかった。

【0006】

【特許文献1】特開平4-319260号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性を有する非水電解質二次電池用正極活物質および非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、以下の(1)～(4)を提供する。

【0009】

(1) 少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合が20%以上であり、かつ

前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるマグネシウムの存在割合が20%以上である非水電解質二次電池用正極活物質。

【0010】

(2) 少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物の任意の表面において、ジルコニウムの極大ピーク部分を通する線分に沿ってライン分析を行ったときに、以下の関係式Aを満たし、かつ

前記リチウム遷移金属複合酸化物の任意の表面において、マグネシウムの極大ピーク部分を通する線分に沿ってライン分析を行ったときに、以下の関係式Bを満たす非水電解質二次電池用正極活物質。

A. (ジルコニウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.2

B. (マグネシウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.2

【0011】

(3) 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、コバルト酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムから選ばれた少なくとも1種である(1)または(2)に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【0012】

(4) (1) ~ (3) のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質を正極活物質として用いた正極活物質層を、帯状正極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状正極と、

金属リチウム、

リチウム合金、

リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料、

またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物

から選択される1種を負極活物質として用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状負極と、

帯状セパレータとを具備し、

前記帯状正極と前記帯状負極とを前記帯状セパレータを介して積層した状態で複数回巻回させて、前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している渦巻型の巻回体を構成してなる非水電解質二次電池。

【発明の効果】

【0013】

(1) に記載の正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合が20%以上であることは、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するジルコニウムの偏析が少ないことを表している。つまり、リチウム遷移金属複合酸化物の表面にジルコニウムが均一に存在していることを表している。

また、リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるマグネシウムの存在割合が20%以上であることは、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するマグネシウムの偏析が少ないことを表している。つまり、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するマグネシウムが均一に存在していることを表している。

表面にジルコニウムが均一に存在していることにより、高電位まで充電後の放電時に負極からリチウムイオンが正極に移動する際、これらが緩衝的な働きをし、結晶構造の崩壊を抑制すると考えられる。これによって高充電電位でのサイクル特性が向上する。

また、表面にジルコニウムが均一に存在していることにより、高電位まで充電後の放電時に界面抵抗がより減少すると考えられる。これによって高充電電位での負荷特性が向上する。

しかしながら、上記元素が表面に均一に存在しているだけでは、高充電電位でのサイクル特性および負荷特性は向上するものの、高充電電位における熱安定性の向上は難しい。

そこで本発明では、表面にマグネシウムを均一に存在させることとした。表面にマグネシウムを均一に存在させることにより、充電によってリチウムが脱離したりリチウム遷移金属複合酸化物の電荷を安定に保つことができ、酸素の脱離が抑制され、高い電位まで充電する際の結晶構造が安定に保たれると考えられる。これによって高充電電位での優れたサ

イクル特性および負荷特性を損なわずに、高充電電位における熱安定性が向上する。

【0014】

(2) に記載の正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物の任意の表面において、ジルコニウムの極大ピーク部分を通過する線分に沿ってライン分析を行ったときに、以下の関係式 A を満たすことは、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するジルコニウムの偏析が少ないことを表している。つまり、リチウム遷移金属複合酸化物の表面にジルコニウムが均一に存在していることを表している。

(ジルコニウムの極大ピーク値を 100% としたときのピーク値が 4% 以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.2

また、リチウム遷移金属複合酸化物の任意の表面において、マグネシウムの極大ピーク部分を通過する線分に沿ってライン分析を行ったときに、以下の関係式 B を満たすことは、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するマグネシウムの偏析が少ないことを表している。つまり、リチウム遷移金属複合酸化物の表面にマグネシウムが均一に存在していることを表している。

(マグネシウムの極大ピーク値を 100% としたときのピーク値が 4% 以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.2

表面にジルコニウムが均一に存在していることにより、高電位まで充電後の放電時に負極からリチウムイオンが正極に移動する際、これらが緩衝的な働きをし、結晶構造の崩壊を抑制すると考えられる。これによって高充電電位でのサイクル特性が向上する。

また、表面にジルコニウムが均一に存在していることにより、高電位まで充電後の放電時に界面抵抗がより減少すると考えられる。これによって高充電電位での負荷特性が向上する。

しかしながら、上記元素が表面に均一に存在しているだけでは、高充電電位でのサイクル特性および負荷特性は向上するものの、高充電電位における熱安定性の向上は難しい。

そこで本発明では、表面にマグネシウムを均一に存在させることとした。表面にマグネシウムを均一に存在させることにより、充電によってリチウムが脱離したリチウム遷移金属複合酸化物の電荷を安定に保つことができ、酸素の脱離が抑制され、高い電位まで充電する際の結晶構造が安定に保たれると考えられる。これによって高充電電位での優れたサイクル特性および負荷特性を損なわずに、高充電電位における熱安定性が向上する。

【0015】

(3) に記載の正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物が、コバルト酸リチウムであると、本発明の正極活物質を用いた非水電解質二次電池は、携帯電話やノートパソコン等の用途に特に好適に用いることができる。

リチウム遷移金属複合酸化物が、ニッケルコバルト酸リチウムであると、本発明の正極活物質を用いた非水電解質二次電池は、携帯電話やノートパソコン等の用途に好適に用いることができる。

リチウム遷移金属複合酸化物が、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムであると、本発明の正極活物質を用いた非水電解質二次電池は、電気自動車、携帯電話およびノートパソコン等の用途に好適に用いることができる。

リチウム遷移金属複合酸化物が、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムであると、本発明の正極活物質を用いた非水電解質二次電池は、携帯電話、電動工具および電気自動車等の用途に好適に用いることができる。

【0016】

(4) に記載の非水電解質二次電池において、(1) ~ (3) のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質を正極活物質として用いた正極活物質層を帯状正極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状正極と、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物から選択される 1 種を負極活物質として用いた負極活物質層を帯状負極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状負極と、帯状セパレータとを具備し、帯状正極と帯状負極とを帯状セパレータを介して積層した状態で複数回巻回させて、帯状正

極と帯状負極との間に帯状セパレータが介在している渦巻型の巻回体を構成することで、高充電電位であってもサイクル特性、負荷特性および熱安定性に優れる非水電解質二次電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質を、実施の形態、実施例及び図1～図14を用いて説明する。ただし、本発明は、この実施の形態、実施例及び図1～図14に限定されない。

【0018】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物からなる。層状構造とは、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造が層状であることを意味する。

図10は、層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造を示す模式図である。

層状構造は、特に限定されず、例えば、層状岩塩構造、ジグザグ層状岩塩構造が挙げられる。中でも、層状岩塩構造が好ましい。

【0019】

層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物は特に限定されない。例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、クロム酸リチウム、バナジン酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムである。好適には、コバルト酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムが挙げられる。

【0020】

コバルト酸リチウムのLi、CoおよびOの組成比を一般式 $Li_x Co O_y$ で表したときに、xが $0.95 \leq x \leq 1.10$ を満たす数を表し、yが $1.8 \leq y \leq 2.2$ を満たす数を表すのが好ましい。

ニッケルコバルト酸リチウムのLi、Ni、CoおよびOの組成比を一般式 $Li_k Ni_m Co_p O_r$ で表したときに、kが $0.95 \leq k \leq 1.10$ を満たす数を表し、mが $0.1 \leq m \leq 0.9$ を満たす数を表し、pが $0.1 \leq p \leq 0.9$ を満たす数を表し、rが $1.8 \leq r \leq 2.2$ を満たす数を表すのが好ましい。

ニッケルコバルトアルミン酸リチウムのLi、Ni、Co、AlおよびOの組成比を一般式 $Li_k Ni_m Co_p Al_{(1-m-p)} O_r$ で表したときに、kが $0.95 \leq k \leq 1.10$ を満たす数を表し、mが $0.1 \leq m \leq 0.9$ を満たす数を表し、pが $0.1 \leq p \leq 0.9$ を満たす数を表し、m+pが $m+p \leq 1$ を満たす数を表し、rが $1.8 \leq r \leq 2.2$ を満たす数を表すのが好ましい。

ニッケルコバルトマンガン酸リチウムのLi、Ni、Co、MnおよびOの組成比を一般式 $Li_k Ni_m Co_p Mn_{(1-m-p)} O_r$ で表したときに、kが $0.95 \leq k \leq 1.10$ を満たす数を表し、mが $0.1 \leq m \leq 0.9$ を満たす数を表し、pが $0.1 \leq p \leq 0.9$ を満たす数を表し、m+pが $m+p \leq 1$ を満たす数を表し、rが $1.8 \leq r \leq 2.2$ を満たす数を表すのが好ましい。

【0021】

本発明の正極活物質においては、リチウム遷移金属複合酸化物の形態は、特に限定されない。リチウム遷移金属複合酸化物の形態としては、粒子、膜等が挙げられる。

本発明においては、リチウム遷移金属複合酸化物が粒子の形態であることが好ましい。ジルコニウムおよびマグネシウムが、リチウム遷移金属複合酸化物中に均一に分散されるようになるため、電池特性をさらに向上させることができる。

また、本発明においては、リチウム遷移金属複合酸化物が、一次粒子およびその凝集体である二次粒子の一方または両方からなる粒子の形態で存在してもよい。即ち、リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子の形態で存在し、その粒子は、一次粒子のみからなっているもよく、一次粒子の凝集体である二次粒子のみからなっているもよく、一次粒子と二次粒

子の両者からなっているもよい。

【0022】

本発明の正極活物質においては、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面におけるジルコニウムの存在割合が20%以上であり、かつ、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面におけるマグネシウムの存在割合が20%以上であるのが好ましい。粒子の表面におけるジルコニウムおよびマグネシウムの存在割合が20%以上であることで、(1)に記載の正極活物質と同様の理由により、高充電電位でのサイクル特性および熱安定性が向上する。

【0023】

本発明の正極活物質においては、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の任意の表面において、ジルコニウムの極大ピーク部分を通過する線分に沿ってライン分析を行ったときに、以下の関係式Aを満たし、かつ、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の任意の表面において、マグネシウムの極大ピーク部分を通過する線分に沿ってライン分析を行ったときに、以下の関係式Bを満たすのが好ましい。

A. (ジルコニウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.2

B. (マグネシウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.2

粒子の任意の表面において、上記の関係式AおよびBを満たすことで、(2)に記載の正極活物質と同様の理由により、高充電電位でのサイクル特性および熱安定性が向上する。

【0024】

本発明の正極活物質においては、少なくとも表面に、ジルコニウムおよびマグネシウムを有するリチウム遷移金属複合酸化物であるのが好ましい。

ジルコニウムおよびマグネシウムは、リチウム遷移金属複合酸化物の表面にどのような形で存在していても本発明の効果を発揮する。例えば、ジルコニウムおよびマグネシウムがリチウム遷移金属複合酸化物の表面の全体を被覆している場合であっても、ジルコニウムおよびマグネシウムがリチウム遷移金属複合酸化物の表面の一部を被覆している場合であっても、高充電電位でのサイクル特性および熱安定性を向上させることができる。

リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムおよびマグネシウムの存在状態は、特に限定されない。ジルコニウム化合物およびマグネシウム化合物の状態で存在しているもよい。

ジルコニウム化合物としては、酸化ジルコニウム、ジルコン酸リチウムが好ましい。さらに好ましくは、 ZrO_2 、 Li_2ZrO_3 である。より好ましくは、 Li_2ZrO_3 である。

マグネシウム化合物としては、酸化マグネシウム、マグネシウム酸リチウムが好ましい。さらに好ましくは、 MgO である。

ジルコニウムおよびマグネシウムがリチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在しているかどうかは、種々の方法によって解析することができる。例えば、オージェ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy)、X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)で解析することができる。

【0025】

ジルコニウムおよびマグネシウムは、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に固着していることが好ましい。本発明において、固着とは、本発明の正極活物質を水や有機溶媒で攪拌してもリチウム遷移金属複合酸化物とジルコニウムおよびマグネシウムが遊離しないことを意味する。ジルコニウムおよびマグネシウムがリチウム遷移金属複合酸化物の表面に固着していなければ、スラリー作製時にジルコニウムおよびマグネシウムがリチウム遷移金属複合酸化物の表面から遊離することがあり好ましくない。

【0026】

なお、上述したようにリチウム遷移金属複合酸化物は、粒子の形態で存在するのが好ましい。

【0027】

本発明において、より好ましくは、ジルコニウム化合物およびマグネシウム化合物がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面全体に均一に被覆されている場合である。この場合、さらに高充電電位でのサイクル特性および熱安定性が向上した正極活物質となる。

【0028】

また、ジルコニウム化合物およびマグネシウム化合物は少なくともその粒子の表面に存在していればよい。したがって、ジルコニウム化合物およびマグネシウム化合物が粒子の内部に存在していてもよい。この場合、粒子の内部に存在するジルコニウム化合物およびマグネシウム化合物は、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造中に取り込まれていてもよい。

粒子の内部にジルコニウム化合物が存在することにより、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の結晶構造の安定化が図られ、さらにサイクル特性が向上すると考えられる。

また、マグネシウムが固溶されることにより、ピラー効果が生ずると考えられる。これによりさらに熱安定性が向上する。

【0029】

本発明の正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するジルコニウムの割合は、リチウム遷移金属複合酸化物に対し、0.01mol%以上であるのが好ましく、0.05mol%以上であるのがさらに好ましく、0.1mol%以上であるのがより好ましく、また、3mol%以下であるのが好ましく、2mol%以下であるのがさらに好ましく、1mol%以下であるのがより好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するジルコニウムの割合が小さすぎると、リチウム遷移金属複合酸化物の表面全体にジルコニウムが存在できないため好ましくない。リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するジルコニウムの割合が大きすぎると、放電容量低下の原因となり好ましくない。

【0030】

本発明の正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するマグネシウムの割合は、リチウム遷移金属複合酸化物に対し、0.01mol%以上であるのが好ましく、0.1mol%以上であるのがさらに好ましく、0.5mol%以上であるのがより好ましく、また、3mol%以下であるのが好ましく、2mol%以下であるのがさらに好ましく、1mol%以下であるのがより好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するマグネシウムの割合が小さすぎると、リチウム遷移金属複合酸化物の表面全体にマグネシウムが存在できないため好ましくない。リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するマグネシウムの割合が大きすぎると、放電容量低下の原因となり好ましくない。

【0031】

また、ジルコニウムおよびマグネシウムの定量は種々の方法を用いることができる。例えば、誘導結合高周波プラズマ（ICP: Inductively Coupled Plasma）分光分析法、滴定法で定量することができる。

なお、上述したようにリチウム遷移金属複合酸化物は、粒子の形態で存在するのが好ましい。

【0032】

本発明の正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合は、40%以上であるのが好ましく、50%以上であるのがより好ましく、60%以上であるのがさらに好ましい。この場合、リチウム遷移金属複合酸化物の表面にジルコニウムが均一に分散されており、サイクル特性の向上した正極活物質を得ることができる。

本発明の正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるマグネシウムの存在割合は、40%以上であるのが好ましく、50%以上であるのがより好ましく、

60%以上であるのがさらに好ましい。この場合、リチウム遷移金属複合酸化物の表面にマグネシウムが均一に分散されており、熱安定性の向上した正極活物質を得ることができる。

なお、上述したようにリチウム遷移金属複合酸化物は、粒子の形態で存在するのが好ましい。

【0033】

本発明において、「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合」は、以下のようにして求められる。

まず、波長分散型X線分光装置(WDX)を装備した電子線マイクロアナライザ(EPMA)によって、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子群について、粒子の表面のジルコニウムの存在状態を観察する。ついで、観察視野中、単位面積あたりのジルコニウム量が最も多い部分(ジルコニウムのピークが大きい部分)を選択し、この部分を通過する線分(例えば、長さ300 μ mの線分)に沿ってライン分析を行う。ライン分析において、上記単位面積あたりのジルコニウム量が最も多い部分におけるピークの値を100%としたときのピークが4%以上の部分の長さの合計を、上記線分の長さで除した商を、「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合」とする。なお、ライン分析を複数回(例えば、10回)行うことによって、「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合」の平均値を用いるのが好ましい。

上記方法においては、ジルコニウムのピークが4%未満の部分は、ジルコニウム量が最も多い部分との差が大きいため、ジルコニウムが存在しない部分とみなす。

【0034】

上述した「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合」により、リチウム遷移金属複合酸化物の表面において、ジルコニウムが均一に存在しているか、偏って存在しているかを表すことができる。

【0035】

本発明において、「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるマグネシウムの存在割合」は、以下のようにして求められる。

まず、波長分散型X線分光装置(WDX)を装備した電子線マイクロアナライザ(EPMA)によって、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子群について、粒子の表面のマグネシウムの存在状態を観察する。ついで、観察視野中、単位面積あたりのマグネシウム量が最も多い部分(マグネシウムのピークが大きい部分)を選択し、この部分を通過する線分(例えば、長さ300 μ mの線分)に沿ってライン分析を行う。ライン分析において、上記単位面積あたりのマグネシウム量が最も多い部分におけるピークの値を100%としたときのピークが4%以上の部分の長さの合計を、上記線分の長さで除した商を、「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるマグネシウムの存在割合」とする。なお、ライン分析を複数回(例えば、10回)行うことによって、「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるマグネシウムの存在割合」の平均値を用いるのが好ましい。

上記方法においては、マグネシウムのピークが4%未満の部分は、マグネシウム量が最も多い部分との差が大きいため、マグネシウムが存在しない部分とみなす。

【0036】

上述した「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるマグネシウムの存在割合」により、リチウム遷移金属複合酸化物の表面において、マグネシウムが均一に存在しているか、偏って存在しているかを表すことができる。

【0037】

本発明の正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるアルミニウムの存在割合は、20%以上であるのが好ましく、40%以上であるのがより好ましく、60%以上であるのがさらに好ましい。この場合、リチウム遷移金属複合酸化物の表面にアルミニウムが均一に分散されており、さらに熱安定性の向上した正極活物質を得ることができる。

アルミニウムの定量は種々の方法を用いることができる。例えば、誘導結合高周波プラ

ズマ (ICP: Inductively Coupled Plasma) 分光分析法、滴定法で定量することができる。

なお、上述したようにリチウム遷移金属複合酸化物は、粒子の形態で存在するのが好ましい。

【0038】

本発明では、リチウム遷移金属複合酸化物の表面にジルコニウム、マグネシウムおよびアルミニウムが均一に存在していることにより次のような効果が得られる。

リチウム遷移金属複合酸化物の表面にジルコニウムが均一に存在していることにより、サイクル特性および負荷特性が向上する。

しかしながら、上記元素が表面に存在しているだけでは、サイクル特性および負荷特性は向上するものの、熱安定性および出力特性の向上は難しい。

そこで本発明では、表面にマグネシウムおよびアルミニウムを均一に存在させることとした。表面にマグネシウムおよびアルミニウムを均一に存在させることにより、充電によってリチウムが脱離したリチウム遷移金属複合酸化物の電荷を安定に保つことができ、酸素の脱離が抑制され、さらに結晶構造が安定に保たれると考えられる。これによって、優れたサイクル特性および負荷特性を損なうことなく、熱安定性が向上する。

また本発明では、表面にジルコニウムおよびマグネシウムを均一に存在させることとした。表面にジルコニウムおよびマグネシウムを均一に存在させることにより、界面抵抗がより減少すると考えられる。これによって、優れたサイクル特性、負荷特性を損なうことなく、出力特性が向上する。

【0039】

本発明の正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するアルミニウムの割合は、リチウム遷移金属複合酸化物に対し、0.01mol%以上であるのが好ましく、0.1mol%以上であるのがさらに好ましく、0.5mol%以上であるのがより好ましく、また、3mol%以下であるのが好ましく、2mol%以下であるのがさらに好ましく、1mol%以下であるのがより好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するアルミニウムの割合が小さすぎると、リチウム遷移金属複合酸化物の表面全体にアルミニウムが存在できないため好ましくない。リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するアルミニウムの割合が大きすぎると、放電容量低下の原因となり好ましくない。

【0040】

本発明において、「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるアルミニウムの存在割合」は、以下のようにして求められる。

まず、波長分散型X線分光装置(WDX)を装備した電子線マイクロアナライザ(EPMA)によって、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子群について、粒子の表面のアルミニウムの存在状態を観察する。ついで、観察視野中、単位面積あたりのアルミニウム量が最も多い部分(アルミニウムのピークが大きい部分)を選択し、この部分を通過する線分(例えば、長さ300 μ mの線分)に沿ってライン分析を行う。ライン分析において、上記単位面積あたりのアルミニウム量が最も多い部分におけるピークの値を100%としたときのピークが4%以上の部分の長さの合計を、上記線分の長さで除した商を、「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるアルミニウムの存在割合」とする。なお、ライン分析を複数回(例えば、10回)行うことによって、「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるアルミニウムの存在割合」の平均値を用いるのが好ましい。

上記方法においては、アルミニウムのピークが4%未満の部分は、アルミニウム量が最も多い部分との差が大きいため、アルミニウムが存在しない部分とみなす。

【0041】

上述した「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるアルミニウムの存在割合」により、リチウム遷移金属複合酸化物の表面において、アルミニウムが均一に存在しているか、偏って存在しているかを表すことができる。

【0042】

本発明の正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物の任意の表面において、ジルコニウムの極大ピーク部分を通過する線分に沿ってライン分析を行ったときに、以下の関係式を満たすのが好ましい。

(ジルコニウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.4

また、次の関係式を満たすのがより好ましい。

(ジルコニウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.5

さらに、次の関係式を満たすのがさらに好ましい。

(ジルコニウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.6

【0043】

本発明の正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物の任意の表面において、マグネシウムの極大ピーク部分を通過する線分に沿ってライン分析を行ったときに、以下の関係式を満たすのが好ましい。

(マグネシウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.4

また、次の関係式を満たすのがより好ましい。

(マグネシウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.5

さらに、次の関係式を満たすのがさらに好ましい。

(マグネシウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.6

【0044】

本発明の正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物の任意の表面において、アルミニウムの極大ピーク部分を通過する線分に沿ってライン分析を行ったときに、以下の関係式を満たすのが好ましい。

(アルミニウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.4

また、次の関係式を満たすのがより好ましい。

(アルミニウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.5

さらに、次の関係式を満たすのがさらに好ましい。

(アルミニウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) > 0.6

【0045】

本発明の正極活物質においては、リチウム遷移金属複合酸化物の好適な態様として、以下の(i)～(iii)が挙げられる。

【0046】

(i) リチウム遷移金属複合酸化物が、チタン、アルミニウム、バナジウム、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよび硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、コバルト酸リチウムである態様。

【0047】

これらの元素が存在することによってピラー効果が生じ、結晶構造が安定することによりサイクル特性が向上すると考えられる。また表面修飾によりサイクル特性が向上すると考えられる。

より好ましくはチタンおよび／またはジルコニウムを含むことである。チタンおよび／またはジルコニウムを含むことにより、さらにサイクル特性が向上する。

またマグネシウムを含むことによりこれらの効果に加えて、さらに熱安定性が向上する。

【0048】

態様(i)においては、硫黄の存在により電子の通りやすさが向上するため、更に、サイクル特性および負荷特性が向上すると考えられる。

硫黄の含有量は、リチウム遷移金属複合酸化物と硫黄の合計に対して、0.03~0.7重量%であるのが好ましい。0.03重量%より少ないと、電子の移動抵抗が低減しにくい場合がある。0.7重量%より多いと、水分吸着によりガス発生が生じる場合がある。

【0049】

態様(i)においては、硫黄はどのような形で存在していてもよい。例えば、硫酸根の形で存在していてもよい。

硫酸根は、硫酸イオン、硫酸イオンからその電子を除いた原子の集団およびスルホ基を含む。アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、有機硫酸塩ならびに有機スルホン酸およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましい。

中でも、アルカリ金属の硫酸塩およびアルカリ土類金属の硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましく、アルカリ金属の硫酸塩に基づくのがより好ましい。これらは、強酸強塩基の結合からなるため、化学的に安定だからである。

【0050】

態様(i)においては、硫酸根はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在していることが好ましい。粒子の表面に硫酸根を有することにより、硫酸根が電子を通りやすくすると考えられる。そのため、さらに負荷特性が向上する。

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の全体を被覆している場合であっても、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の一部を被覆している場合であっても、さらに負荷特性が向上する。

【0051】

態様(i)においては、コバルト酸リチウムの Li_xCoO_y において、 x が $0.95 \leq x \leq 1.10$ を満たす数を表し、 y が $1.8 \leq y \leq 2.2$ を満たす数を表すのが好ましい。

【0052】

(ii) リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 $Li_aCo_{1-b}M_bO_cX_dS_e$ (MはTi、Al、V、Zr、Mg、CaおよびSrからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Xはハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種を表し、 a は $0.95 \leq a \leq 1.10$ を満たす数を表し、 b は $0 \leq b \leq 0.10$ を満たす数を表し、 c は $1.8 \leq c \leq 2.2$ を満たす数を表し、 d は $0 \leq d \leq 0.10$ を満たす数を表し、 e は $0 \leq e \leq 0.015$ を満たす数を表す。)で表される態様。

態様(i)と同様の理由により好ましい。

【0053】

(iii) リチウム遷移金属複合酸化物が、チタン、アルミニウム、バナジウム、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよび硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムである態様。

【0054】

これらの元素が存在することによってピラー効果が生じ、結晶構造が安定することによりサイクル特性が向上すると考えられる。また表面修飾によりサイクル特性が向上すると考えられる。

より好ましくはチタンおよび／またはジルコニウムを含むことである。チタンおよび／またはジルコニウムを含むことにより、さらにサイクル特性が向上する。

またマグネシウムを含むことによりこれらの効果に加えて、さらに熱安定性が向上する。

【0055】

態様(iii)においては、硫黄の存在により電子の通りやすさが向上するため、更に

、サイクル特性および負荷特性が向上すると考えられる。

硫黄の含有量は、リチウム遷移金属複合酸化物と硫黄の合計に対して、0.03～0.7重量%であるのが好ましい。0.03重量%より少ないと、電子の移動抵抗が低減しにくい場合がある。0.7重量%より多いと、水分吸着によりガス発生が生じる場合がある。

【0056】

態様 (i i i) においては、硫黄はどのような形で存在していてもよい。例えば、硫酸根の形で存在していてもよい。

硫酸根は、硫酸イオン、硫酸イオンからその電子を除いた原子の集団およびスルホ基を含む。アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、有機硫酸塩ならびに有機スルホン酸およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましい。

中でも、アルカリ金属の硫酸塩およびアルカリ土類金属の硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましく、アルカリ金属の硫酸塩に基づくのがより好ましい。これらは、強酸強塩基の結合からなるため、化学的に安定だからである。

【0057】

態様 (i i i) においては、硫酸根はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在していることが好ましい。粒子の表面に硫酸根を有することにより、硫酸根が電子を通りやすくすると考えられる。そのため、さらに負荷特性が向上する。

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の全体を被覆している場合であっても、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の一部を被覆している場合であっても、さらに負荷特性が向上する。

【0058】

態様 (i i i) においては、ニッケルコバルト酸リチウムの Li 、 Ni 、 Co および O の組成比を一般式 $Li_k Ni_m Co_p O_r$ で表したときに、 k が $0.95 \leq k \leq 1.10$ を満たす数を表し、 m が $0.1 \leq m \leq 0.9$ を満たす数を表し、 p が $0.1 \leq p \leq 0.9$ を満たす数を表し、 r が $1.8 \leq r \leq 2.2$ を満たす数を表すのが好ましい。

【0059】

態様 (i i i) においては、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムの Li 、 Ni 、 Co 、 Al および O の組成比を一般式 $Li_k Ni_m Co_p Al_{(1-m-p)} O_r$ で表したときに、 k が $0.95 \leq k \leq 1.10$ を満たす数を表し、 m が $0.1 \leq m \leq 0.9$ を満たす数を表し、 p が $0.1 \leq p \leq 0.9$ を満たす数を表し、 $m+p$ が $m+p \leq 1$ を満たす数を表し、 r が $1.8 \leq r \leq 2.2$ を満たす数を表すのが好ましい。

【0060】

態様 (i i i) においては、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムの Li 、 Ni 、 Co 、 Mn および O の組成比を一般式 $Li_k Ni_m Co_p Mn_{(1-m-p)} O_r$ で表したときに、 k が $0.95 \leq k \leq 1.10$ を満たす数を表し、 m が $0.1 \leq m \leq 0.9$ を満たす数を表し、 p が $0.1 \leq p \leq 0.9$ を満たす数を表し、 $m+p$ が $m+p \leq 1$ を満たす数を表し、 r が $1.8 \leq r \leq 2.2$ を満たす数を表すのが好ましい。

【0061】

本発明の正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケルコバルト酸リチウムとニッケルコバルトアルミン酸リチウムの混合物であっても、ニッケルコバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物であっても、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物であってもよい。また、これらとコバルト酸リチウムとの混合物であってもよい。

【0062】

ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムは、コバルト酸リチウムと同様の層状構造の結晶構造を有する。しかしながら、コバルト酸リチウムに比べて、ガスが多量に発生するという欠点がある。

本発明では、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよ

びニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種のリチウム遷移金属複合酸化物の表面にジルコニウムおよびマグネシウムを有することにより、ガスの発生を防止し、高温サイクル特性および高温保存特性を向上させることができる。リチウム遷移金属複合酸化物の表面にジルコニウムおよびマグネシウムを有することにより、残留リチウムが減少しガス発生を防止することができると考えられる。また、出力特性も向上する。

なお、上述したようにリチウム遷移金属複合酸化物は、粒子の形態で存在するのが好ましい。

【0063】

本発明の正極活物質においては、リチウム遷移金属複合酸化物の体積基準の粒子径が $50\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は、全粒子の10体積%以下であることが好ましい。この範囲内の正極活物質であることで、高充電電位のサイクル特性および熱安定性の向上を損なうことなく、塗布特性、スラリー性状を向上することができる。

【0064】

本発明の正極活物質の製造方法は特に限定されないが、例えば、以下の(1)および(2)のようにして製造することができる。

【0065】

(1) 原料混合物の作製

後述する化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合して、原料混合物を得る。原料混合物に用いられる化合物は、目的とする組成を構成する元素に応じて選択される。

混合の方法は、特に限定されず、例えば、水および/または有機溶媒を用いてスラリー状として混合した後、乾燥させて原料混合物とする方法；上述した化合物の水溶液を混合して沈殿させ、得られた沈殿物を乾燥させて原料混合物とする方法；これらを併用する方法が挙げられる。

【0066】

以下に、原料混合物に用いられる化合物を例示する。

リチウム化合物は、特に限定されないが、例えば、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2O 、 LiCl 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、 LiHCO_3 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 、フッ化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、過酸化リチウムが挙げられる。中でも、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2O 、 LiCl 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、 LiHCO_3 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ が好ましい。

【0067】

コバルト化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、塩化コバルト、ヨウ化コバルト、硫酸コバルト、臭素酸コバルト、硝酸コバルトが挙げられる。中でも、 $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が好ましい。

【0068】

ニッケル化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、ギ酸ニッケルが挙げられる。中でも、 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が好ましい。

【0069】

アルミニウム化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウムが挙げられる。中でも、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ が好ましい。

【0070】

マンガン化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化マンガン、水酸化マンガン、炭酸マンガン、塩化マンガン、ヨウ化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガンが挙げられる。

。中でも、 MnSO_4 、 MnCl_2 が好ましい。

【0071】

硫黄含有化合物は、特に限定されないが、例えば、硫化物、ヨウ化硫黄、硫化水素、硫酸とその塩、硫化窒素が挙げられる。中でも、 Li_2SO_4 、 MnSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgSO_4 が好ましい。

【0072】

ハロゲン元素を含む化合物は、特に限定されないが、例えば、フッ化水素、フッ化酸素、フッ化水素酸、塩化水素、塩酸、酸化塩素、フッ化酸化塩素、酸化臭素、フルオロ硫酸臭素、ヨウ化水素、酸化ヨウ素、過ヨウ素酸が挙げられる。中でも、 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 MnF_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 、 MnI_2 が好ましい。

【0073】

マグネシウム化合物は、特に限定されないが、例えば、 MgO 、 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCl_2 、 MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、ヨウ化マグネシウム、過塩素酸マグネシウムが挙げられる。中でも、 MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ が好ましい。

【0074】

チタン化合物は、特に限定されない。例えばフッ化チタン、塩化チタン、臭化チタン、ヨウ化チタン、酸化チタン、硫化チタン、硫酸チタン等が挙げられる。中でも TiO 、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiCl_2 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ が好ましい。

【0075】

ジルコニウム化合物は、特に限定されない。例えば、フッ化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム、ヨウ化ジルコニウム、酸化ジルコニウム、硫化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム等が挙げられる。中でも ZrF_2 、 ZrCl 、 ZrCl_2 、 ZrBr_2 、 ZrI_2 、 ZrO 、 ZrO_2 、 ZrS_2 、 $\text{Zr}(\text{OH})_3$ 等が好ましい。

また、上述した各元素の2種以上を含有する化合物を用いてもよい。

【0076】

以下に、原料混合物を得る好適な方法を、具体的に説明する。

(i) 上述したコバルト化合物、ジルコニウム化合物およびマグネシウム化合物から調製した。所定の組成比のコバルトイオン、ジルコニウムイオンおよびマグネシウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下する。

ついで、 $\text{pH} 7 \sim 11$ となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 、回転数 $500 \sim 1500 \text{ rpm}$ で攪拌しコバルト、ジルコニウムおよびマグネシウムを沈殿させ、コバルト、ジルコニウムおよびマグネシウムの塩を得る。なお、水酸化ナトリウム水溶液の代わりに、炭酸水素アンモニウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液等のアルカリ溶液を用いることもできる。

【0077】

つぎに、水溶液をろ過して沈殿物を採取し、採取した沈殿物を水洗し、熱処理した後、上述したリチウム化合物と混合して、原料混合物を得る。

【0078】

(ii) 上述したコバルト化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、ジルコニウム化合物およびマグネシウム化合物から調製した。所定の組成比のコバルトイオン、ニッケルイオン、マンガンイオン、ジルコニウムイオンおよびマグネシウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下する。

ここに、 $\text{pH} 8 \sim 11$ となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 、回転数 $500 \sim 1500 \text{ rpm}$ で攪拌しコバルト、ニッケル、マンガン、ジルコニウムおよびマグネシウムを沈殿させ、コバルト、ニッケル、マンガン、ジルコニウムおよびマグネシウムの塩を得る。なお、水酸化ナトリウム水溶液の代わりに、炭酸水素アンモニウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液等のアルカリ溶液を用いることもできる。

【0079】

つぎに、水溶液をろ過して沈殿物を採取し、採取した沈殿物を水洗し、熱処理した後、上述したリチウム化合物と混合して、原料混合物を得る。

【0080】**(2) 原料混合物の焼成および粉碎**

ついで、原料混合物を焼成する。焼成の温度、時間、雰囲気等は、特に限定されず、目的に応じて適宜決定することができる。

焼成温度は、700℃以上であるのが好ましく、800℃以上であるのがより好ましく、900℃以上であるのがさらに好ましい。焼成温度が低すぎると、未反応の原料が正極活物質中に残留し、正極活物質の本来の特徴を生かせない場合がある。また、焼成温度は、1200℃以下であるのが好ましく、1150℃以下であるのがより好ましく、1100℃以下であるのがさらに好ましい。焼成温度が高すぎると、副生成物が生成しやすくなり、単位重量当たりの放電容量の低下、サイクル特性の低下、作動電圧の低下を招く。

焼成の時間は、1時間以上であるのが好ましく、6時間以上であるのがより好ましい。上記範囲であると、混合物の粒子間の拡散反応が十分に進行する。

また、焼成の時間は、36時間以下であるのが好ましく、30時間以下であるのがより好ましい。上記範囲であると、合成が十分に進む。

【0081】

焼成の雰囲気は、例えば、大気、酸素ガス、これらと窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスとの混合ガス、酸素濃度（酸素分圧）を制御した雰囲気、弱酸化雰囲気が挙げられる。

【0082】

焼成後、所望により、らいかい乳鉢、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル等を用いて粉碎し、目的とする粒度の粉体とすることもできる。

【0083】

上述した製造方法により、本発明の正極活物質を得ることができる。本発明の正極活物質は、後述する本発明の正極合剤および非水電解質二次電池に好適に用いられる。

【0084】

以下、本発明の正極活物質の具体的な製造方法について説明する。

所定の組成比のコバルトイオンおよびニッケルイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下する。ここに、 $pH=7$ となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、60℃、回転数650rpmでコバルトおよびニッケルを沈殿させ、コバルトおよびニッケルの沈殿物を得る。得られる沈殿物をろ過、水洗後、熱処理したのち、酸化アルミニウムおよび水酸化リチウム一水和物と混合し、大気雰囲気中にて約750℃で約10時間焼成する。これを粉碎して、正極活物質を得る。得られる正極活物質の組成比は、Liが1.04、Niが0.7、Coが0.2、Alが0.1である。

【0085】

所定の組成比のコバルトイオン、ニッケルイオンおよびマンガンイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下する。ここに、 $pH=7$ となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、コバルト、ニッケルおよびマンガン沈殿させ、コバルト、ニッケルおよびマンガンの沈殿物を得る。得られる沈殿物をろ過、水洗後、熱処理したのち、炭酸リチウムを混合し、大気雰囲気中にて約950℃で約10時間焼成する。これを粉碎して、正極活物質を得る。得られる正極活物質の組成比は、Liが1.02、Niが0.33、Coが0.33、Mnが0.33である。

【0086】

つぎに本発明の非水電解質二次電池について説明する。

正極合剤は、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極活物質と導電剤を有する。

正極合剤に用いられる正極活物質は、上述した本発明の正極活物質である。

【0087】

正極合剤において、導電剤は、特に限定されないが、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコースト等の無定形炭素などの炭素材料が挙げられる。

好ましくは、アセチレンブラックおよび／または人造黒鉛である。これらは伝導性に優れるため、さらにサイクル特性および負荷特性が向上する。

【0088】

本発明の正極合剤は、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極活物質と導電剤を有する正極合剤であって、リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合が20%以上であり、かつ、リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるマグネシウムの存在割合が20%以上であり、正極活物質と導電剤との間にジルコニウムおよびマグネシウムを有する。

正極合剤において、間とは、リチウム遷移金属複合酸化物と接触する導電剤との間をいう。

正極合剤は、正極活物質、導電剤、結着剤および結着剤の溶媒からなるペースト状のものだけでなく、正極集電体に塗布した後、乾燥させて結着剤の溶媒をとばした後の状態も含む。

正極合剤において、ジルコニウムおよびマグネシウムの存在状態は、特に限定されない。ジルコニウム化合物およびマグネシウム化合物の状態で存在していてもよい。

【0089】

本発明の正極合剤は、製造方法を特に限定されないが、例えば、以下のようにして製造することができる。

【0090】

(1) 正極活物質の作製

上述した本発明の正極活物質の製造方法により、正極活物質を得ることができる。

【0091】

(2) 正極合剤の調整

得られた正極活物質の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛等のカーボン系導電剤、結着剤および結着剤の溶媒または分散媒とを混合することにより正極合剤を調製する。

【0092】

本発明の正極活物質および正極合剤は、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンポリマー二次電池等の非水電解質二次電池に好適に用いられる。

即ち、本発明の非水電解質二次電池は、本発明の正極活物質を用いた非水電解質二次電池である。本発明の非水電解質二次電池は、その正極活物質の少なくとも一部として本発明の正極活物質を用いていればよい。

以下、リチウムイオン二次電池を例に挙げて説明する。

【0093】

負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物を使用することができる。リチウム合金としては、例えば、LiAl合金、LiSn合金、LiPb合金が挙げられる。リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料としては、例えば、グラファイト、黒鉛等の炭素材料が挙げられる。リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては、例えば、酸化スズ、酸化チタン等の酸化物が挙げられる。

【0094】

電解質としては、作動電圧で変質したり、分解したりしない化合物であれば特に限定されない。電解質には、電解液も含まれる。

電解液の溶媒としては、例えば、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルホルメート、 γ -ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機溶媒が挙げられる。これらは単独でまたは2種類以上を混合して用いることができる。

【0095】

電解液のリチウム塩としては、例えば、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタン酸リチウム等のリチウム塩が挙げられる。

上述した溶媒とリチウム塩とを混合して電解液とする。ここで、ゲル化剤等を添加し、ゲル状として使用してもよい。また、吸液性を有するポリマーに吸収させて使用してもよい。

更に、無機系または有機系のリチウムイオンの導電性を有する固体電解質を使用してもよい。

【0096】

セパレーターとしては、例えば、ポリエチレン製、ポリプロピレン製等の多孔性膜等が挙げられる。

【0097】

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミドアクリル樹脂等が挙げられる。

【0098】

本発明の正極活物質と、上述した負極活物質、電解質、セパレーターおよび結着剤を用いて、定法に従い、リチウムイオン二次電池とすることができる。

これにより従来達成できなかった優れた電池特性が実現できる。

【0099】

正極活物質として、本発明の正極活物質とともにマンガ酸リチウムを用いることにより、サイクル特性、負荷特性および熱安定性が向上するだけでなく、過充電特性および安全性にも優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【0100】

一般式 $Li_a Mn_{3-a} O_4 + f$ (a は $0.8 \leq a \leq 1.2$ を満たす数を表し、 f は $0.5 \leq f \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表されるマンガ酸リチウムが好ましい。前記マンガ酸リチウムは、その一部がマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、チタン、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ホウ素およびスズからなる群から選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい。

【0101】

本発明の正極活物質とともに用いるマンガ酸リチウムは、少なくともスピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質である。このリチウム遷移金属複合酸化物の好適な態様として、以下の(i)～(vii)が挙げられる。

【0102】

(i) 一般式 $Li_1 + a Mg_b Ti_c Mn_{2-a-b-c} Ba O_4 + e$ (a は $-0.2 \leq a \leq 0.2$ を満たす数を表し、 b は $0.005 \leq b \leq 0.10$ を満たす数を表し、 c は $0.005 \leq c \leq 0.05$ を満たす数を表し、 d は $0.002 \leq d \leq 0.02$ を満たす数を表し、 e は $-0.5 \leq e \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表される態様。

【0103】

態様(i)は、サイクル特性、高温サイクル特性および負荷特性に優れる。

態様(i)において、 a は、0より大きいのが好ましい。リチウムでマンガの一部を置換することにより、サイクル特性が向上すると考えられる。

態様(i)において、 b は、0.01以上であるのが好ましく、0.02以上であるのがより好ましく、また、0.08以下であるのが好ましく、0.07以下であるのがより好ましい。 b が大きすぎると、+3価のマンガイオンが減少するため充放電容量は低下する。 b が小さすぎると、遷移金属のイオンの溶出が増大し、ガス発生を引き起こすため、高温特性が劣化する。

態様(i)において、 c は、0.01以上であるのが好ましく、0.02以上であるのがより好ましく、また、0.08以下であるのが好ましく、0.07以下であるのがより好ましい。 c が大きすぎると、充放電効率が低下する。 c が小さすぎると、十分な負荷特

性、サイクル特性が得られない。

態様 (i) において、d は、0.003 以上であるのが好ましく、また、0.008 以下であるのが好ましい。d が大きすぎると、初期容量が低下する。また、遷移金属のイオンの溶出が増大し、ガス発生を引き起こすため、高温特性が劣化する。d が小さすぎると、一次粒子径が成長しないため、粒子の充填性が向上しない。

【0104】

(ii) リチウム遷移金属複合酸化物が、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0105】

チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を有することで、リチウムマンガン複合酸化物粒子の単位格子の格子定数は上昇し、粒子内のリチウムイオンの易動度は上昇しインピーダンスを低減することができると考えられる。このためサイクル特性および高温サイクル特性の向上を損なわずに、出力特性が向上すると考えられる。

【0106】

(iii) リチウム遷移金属複合酸化物が、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種と、硫黄とを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0107】

態様 (iii) においては、硫黄の存在により電子の通りやすさが向上するため、さらに、サイクル特性および負荷特性が向上すると考えられる。

硫黄の含有量は、リチウム遷移金属複合酸化物と硫黄の合計に対して、0.03～0.3 重量%であるのが好ましい。0.03 重量%より少ないと、電子の移動抵抗が低減しにくい場合がある。0.3 重量%より多いと、水分吸着により電池の膨れが生じる場合がある。

【0108】

硫黄はどのような形で存在してもよい。例えば、硫酸根の形で存在していてもよい。

硫酸根は、硫酸イオン、硫酸イオンからその電荷を除いた原子の集団およびスルホ基を含む。アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、有機硫酸塩ならびに有機スルホン酸およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種に基づくのが好ましい。

中でも、アルカリ金属の硫酸塩およびアルカリ土類金属の硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種に基づくのが好ましく、アルカリ金属の硫酸塩に基づくのがより好ましい。これらは、強酸強塩基の結合からなるため、化学的に安定だからである。

【0109】

態様 (iii) において、硫黄以外の元素を含有する理由は、態様 (ii) と同様である。

態様 (iii) においては、上記各元素を含有することで、各元素の相乗効果により、高い充放電容量を有し、かつ、結着性および表面の平滑性に優れる正極板を得ることができる。

【0110】

リチウム遷移金属複合酸化物は、少なくとも粒子の表面に硫酸根を有していてもよい。

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在することにより、粒子の周りの電子の移動抵抗が極めて小さくなり、その結果、電子の通りやすさが向上し、サイクル特性および負荷特性が向上すると考えられる。

また、本発明の正極活物質を用いて高電圧電池（例えば、リチウム遷移金属複合酸化物として $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を用いた電池）とした場合、従来の高電圧電池において問題であった充電時における電解質の分解が抑制され、その結果、サイクル特性が向上する。電解質の分解反応は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子と電解質との界面において、リチウム遷移金属複合酸化物が触媒として起こると考えられているが、電解質を分解させる働きのない硫酸根でリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面の全部または一部

が被覆されることにより、電解質と触媒との接触面積が減り、上記反応が抑制されると考えられる。

【0111】

本発明において、硫酸根はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にどのような形で存在していても本発明の効果を発揮する。例えば、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の全体を被覆している場合であっても、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の一部を被覆している場合であっても、サイクル特性および負荷特性が向上する。

【0112】

また、硫酸根は、少なくとも粒子の表面に存在していればよい。したがって、硫酸根の一部が粒子の内部に存在していてもよい。

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在しているかどうかは、種々の方法によって解析することができる。例えば、オージェ電子分光法、X線光電子分光法で解析することができる。

また、硫酸根の定量としては、種々の方法を用いることができる。例えば、ICP発光分光分析法、滴定法で定量することができる。

【0113】

(iv) リチウム遷移金属複合酸化物が、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種と、硫黄と、ナトリウムおよび／またはカルシウムとを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0114】

態様(iv)においては、ナトリウムおよび／またはカルシウムを含有することにより、ホウ素(好ましくは、ホウ素と硫黄)との相乗効果により、マンガンイオンの溶出をさらに抑制することができ、実用レベルの優れたサイクル特性を実現することができる。

態様(iv)において、ナトリウムおよび／またはカルシウム以外の元素を含有する理由は、態様(ii)および(iii)と同様である。

【0115】

(v) リチウム遷移金属複合酸化物が、アルミニウムおよび／またはマグネシウムとを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0116】

アルミニウムおよび／またはマグネシウムを含有すると、結晶構造が安定化するため、保存特性、負荷特性および出力特性を損なわずに、サイクル特性が優れたものになり、かつ、電池の膨れをさらに抑制することができる。

【0117】

(vi) リチウム遷移金属複合酸化物が、アルミニウムおよび／またはマグネシウムと、ホウ素とを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0118】

ホウ素はフラックスとして作用し、結晶成長を促進させ、さらに、サイクル特性および保存特性を向上させる。

【0119】

(vii) リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 $Li_{1+a}M_bMn_{2-a-b}B_cO_4+d$ (Mはアルミニウムおよび／またはマグネシウムを表し、aは $-0.2 \leq a \leq 0.2$ を満たす数を表し、bは $0 \leq b \leq 0.2$ を満たす数を表し、cは $0 \leq c \leq 0.02$ を満たす数を表し、dは $-0.5 \leq d \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表される態様。

【0120】

態様(vii)は、サイクル特性、負荷特性、保存特性および充放電容量に優れ、かつ、電池の膨れが少ない。

態様(vii)において、aは、0より大きいのが好ましい。リチウムでマンガンの一部を置換することにより、サイクル特性が向上すると考えられる。

態様(vii)において、bは、0より大きいのが好ましく、0.05以上であるのが

より好ましい。アルミニウムおよび／またはマグネシウムを含有すると、結晶構造が安定化するため、保存特性、負荷特性および出力特性を損なわずに、サイクル特性が優れたものになり、かつ、電池の膨れを更に抑制することができる。bは0.15以下であるのが好ましい。bが大きすぎると、放電容量が低下する。

態様(vii)において、cは、0より大きいのが好ましく、0.001以上であるのがより好ましい。ホウ素はフラックスとして作用し、結晶成長を促進させ、さらに、サイクル特性および保存特性を向上させる。cは0.01以下であるのが好ましい。cが大きすぎると、サイクル特性が低下する。

【0121】

本発明の正極活物質とともに用いるマンガン酸リチウムは、製造方法は特に限定されないが、例えば、次のようにして製造することができる。

【0122】

化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合して、原料混合物を得る。原料混合物に用いられる化合物は、目的とする組成を構成する元素に応じて選択される。

混合の方法は、特に限定されず、例えば、粉末状の化合物をそのまま混合して原料混合物とする方法；水および／または有機溶媒を用いてスラリー状として混合した後、乾燥させて原料混合物とする方法；上述した化合物の水溶液を混合して沈降させ、得られた沈殿物を乾燥させて原料混合物とする方法；これらを併用する方法が挙げられる。

ついで、原料混合物を焼成し、マンガン酸リチウムが得られる。焼成の温度、時間、雰囲気等は、特に限定されず、目的に応じて適宜決定することができる。

焼成後、所望により、らいかい乳鉢、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル等を用いて粉碎し、目的とする粒度の粉体とすることもできる。

【0123】

本発明の正極活物質を用いて正極を製造する好ましい方法を以下に説明する。

本発明の正極活物質の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛等のカーボン系導電剤、結着剤および結着剤の溶媒または分散媒とを混合することにより正極合剤を調製する。得られた正極合剤をスラリーまたは混練物とし、アルミニウム箔等の帯状の集電体に塗布し、または担持させ、プレス圧延して正極活物質層を帯状集電体に形成させる。

図11は、正極の模式的な断面図である。図11に示されているように、正極13は、正極活物質5を結着剤4により帯状集電体12上に保持させてなる。

【0124】

本発明の正極活物質は、導電剤粉末との混合性に優れ、電池の内部抵抗が小さいと考えられる。したがって、充放電特性、特に放電容量に優れる。

また、本発明の正極合剤は、結着剤と混練するとき、流動性に優れ、また、結着剤の高分子と絡まりやすく、優れた結着性を有する。

さらに、本発明の正極活物質は、粗大粒子を含まず、球状であるため、作製した正極の塗膜面の表面が平滑性に優れたものになる。このため、正極板の塗膜面は結着性に優れ、剥がれにくくなる。また、表面が平滑で充放電に伴う塗膜面表面のリチウムイオンの出入りが均一に行われるため、サイクル特性において顕著な改善がみられる。

【0125】

リチウムイオン二次電池の形状は、特に限定されず、円筒型、コイン型、角型、ラミネート型等とすることができる。

図12は、円筒型電池の模式的な断面図である。図12に示されるように、円筒型電池20においては、集電体12上に正極活物質層を形成させた正極13と、集電体12上に負極活物質層を形成させた負極11とがセパレーター14を介して、繰り返し積層されている。

図13は、コイン型電池の模式的な部分断面図である。図13に示されるように、コイン型電池30においては、集電体12上に正極活物質層を形成させた正極13と、負極11とが、セパレーター14を介して、積層されている。

図14は、角型電池の模式的な斜視図である。図14に示されるように、角型電池40

においては、集電体 12 上に正極活物質層を形成させた正極 13 と、集電体 12 上に負極活物質層を形成させた負極 11 とが、セパレーター 14 を介して、繰り返し積層されている。

【0126】

正極、負極、セパレーターおよび非水電解質を有する非水電解質二次電池であって、下記 I を正極の正極活物質として、下記 II を負極の負極活物質として用いる非水電解質二次電池を得ることができる。

I: 本発明に記載の非水電解質二次電池用正極活物質に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物と、一般式 $Li_a Mn_{3-a} O_{4+f}$ (a は $0.8 \leq a \leq 1.2$ を満たす数を表し、 f は $-0.5 \leq f \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表されるマンガン酸リチウムを、前記リチウム遷移金属複合酸化物の重量を A とし、前記コバルト酸リチウム及び／又は前記ニッケル酸リチウムの重量を B とした場合に $0.2 \leq B / (A+B) \leq 0.8$ の範囲になるように混合する非水電解質二次電池用正極活物質。

II: 金属リチウム、リチウム合金およびリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなる非水電解質二次電池用負極活物質。

【0127】

この非水電解質二次電池は、サイクル特性、負荷特性および熱安定性が向上するだけでなく、過充電特性、安全性にも優れている。正極活物質は、 $0.4 \leq B / (A+B) \leq 0.6$ の範囲になるように混合することが好ましい。 $0.4 \leq B / (A+B) \leq 0.6$ の範囲であれば、過充電特性、安全性の向上が著しいからである。負極活物質に用いられるリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含むスピネル構造からなる一般式が $Li_a Ti_b O_{4+c}$ (a は $0.8 \leq a \leq 1.5$ を満たす数を表し、 b は $1.5 \leq b \leq 2.2$ を満たす数を表し、 c は $-0.5 \leq c \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表される非水電解質二次電池用負極活物質が好ましい。このとき、さらにサイクル特性および出力特性が向上した非水電解質二次電池を得ることができる。

【0128】

本発明の正極活物質を用いた非水電解質二次電池の用途は特に限定されない。例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワンプロ、ポケットワンプロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、携帯プリンタ、トランシーバ、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、音声入力機器、メモリカード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、ハンディクリーナ、ポータブルコンパクトディスク (CD) プレーヤ、ビデオムービー、ナビゲーションシステム等の機器の電源として用いることができる。

また、照明機器、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、冷蔵庫、オープン電子レンジ、食器洗浄器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システム等の電源として用いることができる。

さらに、用途は、民生用に限定されず、軍需用または宇宙用とすることもできる。

【実施例】

【0129】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0130】

1. 正極活物質の作製

〔実施例 1〕

攪拌している純水中に所定の組成比の硫酸コバルト水溶液、オキシ塩化ジルコニウム水溶液および硫酸マグネシウム水溶液を滴下した。オキシ塩化ジルコニウムはコバルトに対して 0.5 mol % 滴下した。硫酸マグネシウムはコバルトに対して 0.5 mol % 滴下

した。ここに pH 7 となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、60℃、回転数 650 rpm でコバルト、ジルコニウムおよびマグネシウムを沈殿させ、沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過、水洗後、熱処理したのち、炭酸リチウムと混合し、大気中にて 1060℃ で 7 時間焼成した。こうして、正極活物質を得た。

得られた正極活物質の組成比は、Li が 1.0、Co が 0.990、Zr が 0.005、Mg が 0.005 であった。

【0131】

〔実施例 2〕

攪拌している純水中に所定の組成比の硫酸コバルト水溶液、オキシ塩化ジルコニウム水溶液、硫酸マグネシウム水溶液および硫酸アルミニウム水溶液を滴下した。オキシ塩化ジルコニウムはコバルトに対して 0.04 mol % 滴下した。硫酸マグネシウムはコバルトに対して 1.0 mol % 滴下した。硫酸アルミニウムはコバルトに対して 1.0 mol % 滴下した。ここに pH 7 となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、60℃、回転数 650 rpm でコバルト、ジルコニウム、マグネシウムおよびアルミニウムを沈殿させ、沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過、水洗後、熱処理したのち、炭酸リチウムと混合し、大気中にて 1045℃ で 7 時間焼成した。こうして、正極活物質を得た。

得られた正極活物質の組成比は、Li が 1.0、Co が 0.9796、Zr が 0.0004、Mg が 0.01、Al が 0.01 であった。

【0132】

〔比較例 1〕

攪拌している純水中に所定の組成比の硫酸コバルト水溶液、オキシ塩化ジルコニウム水溶液を滴下した。オキシ塩化ジルコニウムはコバルトに対して 0.5 mol % 滴下した。ここに pH 7 となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、60℃、回転数 650 rpm でコバルトおよびジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過、水洗後、熱処理したのち、炭酸リチウムおよび水酸化マグネシウムと混合し、大気中にて 995℃ で 7 時間焼成した。水酸化マグネシウムはコバルトに対して 0.5 mol % 混合した。こうして、正極活物質を得た。

得られた正極活物質の組成比は、Li が 1.0、Co が 0.990、Zr が 0.005、Mg が 0.005 であった。

【0133】

〔比較例 2〕

攪拌している純水中に所定の組成比の硫酸コバルト水溶液、オキシ塩化ジルコニウム水溶液を滴下した。オキシ塩化ジルコニウムはコバルトに対して 0.5 mol % 滴下した。ここに pH 7 となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、60℃、回転数 650 rpm でコバルトおよびジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過、水洗後、熱処理したのち、炭酸リチウムおよび水酸化マグネシウムと混合し、大気中にて 995℃ で 7 時間焼成した。水酸化マグネシウムはコバルトに対して 0.5 mol % 混合した。こうして、正極活物質を得た。

得られた正極活物質の組成比は、Li が 1.0、Co が 0.985、Zr が 0.005、Mg が 0.01 であった。

【0134】

〔比較例 3〕

攪拌している純水中に所定の組成比の硫酸コバルト水溶液を滴下した。ここに pH 7 となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、60℃、回転数 650 rpm でコバルトを沈殿させ、沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過、水洗後、熱処理したのち、炭酸リチウムと混合し、大気中にて 1045℃ で 7 時間焼成した。こうして、正極活物質を得た。

得られた正極活物質の組成比は、Li が 1.0、Co が 1.0、であった。

【0135】

2. 正極活物質の性状

(1) 正極活物質の構成

実施例 1、実施例 2、比較例 1 および比較例 2 で得られた正極活物質について、ICP 分光分析法を行った。

実施例 1 で得られた正極活物質は、0.5 mol % のジルコニウムおよび 0.5 mol % のマグネシウムが存在するコバルト酸リチウムであった。EPMA により、実施例 1 で得られた正極活物質の表面のジルコニウムおよびマグネシウムは、均一に存在していることがわかった。粒子表面におけるジルコニウムの存在割合は 32 % であり、粒子表面におけるマグネシウムの存在割合は 73 % であった。

実施例 2 で得られた正極活物質は、0.04 mol % のジルコニウム、1.0 mol % のマグネシウムおよび 1.0 mol % のアルミニウムが存在するコバルト酸リチウムであった。EPMA により、実施例 2 で得られた正極活物質の表面のジルコニウム、マグネシウムおよびアルミニウムは、均一に存在していることがわかった。粒子表面におけるジルコニウムの存在割合は 45 % であり、粒子表面におけるマグネシウムの存在割合は 100 % であり、粒子表面におけるアルミニウムの存在割合は 97 % であった。

比較例 1 で得られた正極活物質は、0.5 mol % のジルコニウムおよび 0.5 mol % のマグネシウムが存在するコバルト酸リチウムであった。EPMA により、比較例 1 で得られた正極活物質の表面に存在するマグネシウムの偏析が激しいことがわかった。粒子表面におけるジルコニウムの存在割合は 51 % であり、粒子表面におけるマグネシウムの存在割合は、6 % であった。

比較例 2 で得られた正極活物質は、0.5 mol % のジルコニウムおよび 1.0 mol % のマグネシウムが存在するコバルト酸リチウムであった。EPMA により、比較例 2 で得られた正極活物質の表面に存在するマグネシウムの偏析が激しいことがわかった。粒子表面におけるジルコニウムの存在割合は 55 % であり、粒子表面におけるマグネシウムの存在割合は、4 % であった。

【0136】

実施例 1 で得られた正極活物質について EPMA によるライン分析をして得られた、ジルコニウムおよびマグネシウムの存在状態を示すチャート図を図 1 および図 2 に示す。図 1 および図 2 から本発明の正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にジルコニウムおよびマグネシウムが均一に分散しており偏析が少ないことが分かる。

実施例 2 で得られた正極活物質について EPMA によるライン分析をして得られた、ジルコニウム、マグネシウムおよびアルミニウムの存在状態を示すチャート図を図 3、図 4 および図 5 に示す。図 3、図 4 および図 5 から本発明の正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にジルコニウム、マグネシウムおよびアルミニウムが均一に分散しており偏析が少ないことが分かる。

比較例 1 で得られた正極活物質について EPMA によるライン分析をして得られた、ジルコニウムおよびマグネシウムの存在状態を示すチャート図を図 6 および図 7 に示す。図 6 および図 7 から比較例 1 の正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にジルコニウムは均一に分散しているが、マグネシウムが偏析していることが分かる。

比較例 2 で得られた正極活物質について EPMA によるライン分析をして得られた、ジルコニウムおよびマグネシウムの存在状態を示すチャート図を図 8 および図 9 に示す。図 8 および図 9 から比較例 2 の正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にジルコニウムは均一に分散しているが、マグネシウムが偏析していることが分かる。

【0137】

3. 正極活物質の評価

実施例 1、比較例 1、比較例 2 および比較例 3 で得られた各正極活物質について、試験用二次電池を作製して、以下のようにして評価した。

また、実施例 2 および比較例 3 で得られた各正極活物質について、ラミネート電池を作製して、以下のようにして評価した。

【0138】

A. 試験用二次電池を用いた評価

試験用二次電池は、以下のようにして作製した。

正極活物質の粉末 90 重量部と、導電剤となる炭素粉末 5 重量部と、ポリフッ化ビニリデンのノルマルメチルピロリドン溶液（ポリフッ化ビニリデン量として 5 重量部）とを混練してペーストを調製した。得られたペーストを正極集電体に塗布し、負極がリチウム金属である試験用二次電池を得た。

【0139】

(1) 0.2 C 初期放電容量

充電電位 4.5 V、放電電位 2.85 V、放電負荷 0.2 C（なお、1 C は、1 時間で放電が終了する電流負荷である。）の条件で、0.2 C 初期放電容量を測定した。

【0140】

(2) 負荷放電容量

充電電位 4.5 V、放電電位 2.85 V、放電負荷 0.2 C の条件で、1 サイクル目～3 サイクル目の充放電を行い、充電電位 4.5 V、放電電位 2.85 V、放電負荷 1.0 C の条件で、4 サイクル目の充放電を行い、充電電位 4.5 V、放電電位 2.85 V、放電負荷 2.0 C の条件で、5 サイクル目の放電容量を測定した。

【0141】

(3) 6 サイクル目の放電容量

充電電位 4.5 V、放電電位 2.85 V、放電負荷 0.2 C の条件で、1 サイクル目～3 サイクル目の充放電を行い、充電電位 4.5 V、放電電位 2.85 V、放電負荷 1.0 C の条件で、4 サイクル目の充放電を行い、充電電位 4.5 V、放電電位 2.85 V、放電負荷 2.0 C の条件で、5 サイクル目の充放電を行い、充電電位 4.5 V、放電電位 2.85 V、放電負荷 0.2 C の条件で、6 サイクル目の放電容量を測定した。

【0142】

(4) 6 サイクル目の容量維持率

上記で得られた 6 サイクル目の放電容量を 0.2 C 初期放電容量で除して、6 サイクル目の容量維持率を求め、サイクル特性を評価した。

【0143】

(5) 熱安定性

試験用二次電池を用いて、定電流による充放電を行いなじませた。その後、CC-CV 充電、終止電圧 4.5 V、充電終止電流 0.02 mA にて 0.2 C レートで充電を行った。充電が完了した後、試験用二次電池から正極を取り出し、試験用二次電池に使用した電解液に含まれる一成分の溶液で洗浄して乾燥させ、正極から正極活物質を削り取った。アルミニウムセルに、電解液に使用するエチレンカーボネートと、正極から削り取った正極活物質を 0.40 : 1.0 の重量比で入れ、示差走査熱量を昇温速度 4.5 °C/min で測定した。

示差走査熱量分析 (DSC: Differential Scanning Calorimetry) は、物質および基準物質の温度をプログラムに従って変化させながら、その物質と基準物質に対するエネルギー入力の違いを温度の関数として測定する方法である。低温部では温度が上昇しても示差走査熱量は変化しなかったが、ある温度以上では示差走査熱量が大きく増大した。この時の温度を発熱開始温度とした。発熱開始温度が高いほど熱安定性がよい。

【0144】

結果を第 1 表に示す。

第 1 表から明らかなように、本発明の正極活物質は、初期放電容量が高く、負荷特性、サイクル特性および熱安定性に優れていることが分かる。

一方、比較例 1 は、サイクル後の容量維持率が優れるものの、初期放電容量が低く、サイクル後の放電容量、負荷特性および熱安定性が劣悪である。

比較例 2 は、サイクル後の容量維持率および負荷特性が優れるものの、初期放電容量が低く、サイクル後の放電容量および熱安定性が劣悪である。

比較例 3 は、初期放電容量が高いものの、負荷特性、サイクル特性および熱安定性が劣悪である。

本発明は、高充電電位において、負荷特性、サイクル特性および熱安定性それぞれを向上させることができる。

【0145】

【表1】

第1表

	初期放電容量 (mAh/g)	負荷放電容量 (mAh/g)	6サイクル目の放電容量 (mAh/g)	6サイクル目の容量維持率	発熱開始温度 (°C)
実施例1	192.6	147.3	191.1	0.992	140.9
比較例1	191.0	144.0	189.2	0.991	129.0
比較例2	190.4	147.8	188.8	0.992	133.3
比較例3	192.6	141.9	179.5	0.932	137.2

【0146】

B. ラミネート電池を用いた評価

試験用二次電池の場合と同様の方法により、正極板を得た。また、負極活物質として炭素材料を用い、正極板の場合と同様にして負極集電体に塗布し乾燥させて負極板とした。セパレーターには多孔性プロピレンフィルムを用いた。電解液には、エチレンカーボネート/メチルエチルカーボネート=3/7(体積比)の混合溶媒にLiPF₆を1mol/Lの濃度になるように溶解させた溶液を用いた。正極板、負極板およびセパレーターを薄いシート状に成形し、これを積層させてラミネートフィルムの電池ケースに収納し、電池ケース内に電解液を注入して、ラミネート電池を得た。

【0147】

(1) 負荷容量維持率

充電電位4.2V、放電電位3.0V、放電負荷0.2Cの条件で、初期放電容量を測定した後、充電電位4.2V、放電電位3.0V、放電負荷3.0Cの条件で、負荷放電容量を測定した。得られた負荷放電容量を初期放電容量で除して、負荷容量維持率を求め、負荷特性を評価した。

【0148】

(2) 負荷平均電位

充電電位4.2V、放電電位3.0V、放電負荷3.0Cの条件で、負荷放電容量および電力量を測定した。得られた電力量の値を負荷放電容量で除して、負荷平均電位を求めた。

【0149】

(3) インピーダンス

測定にはSI1287及びSI1260(SOLARTRON社製)を使用した。ラミネート電池の正負極に設けたリード線に測定機のクリップを取り付け、交流インピーダンス法によりSOC60%、0℃の条件で、0.1Hz時の内部インピーダンスを測定した。インピーダンスが小さいほど出力特性に優れると言える。

【0150】

(4) 熱安定性

ラミネート電池を用いて、定電流による充放電を行いなませた。その後、CC-CV充電、終止電圧4.2V、充電終止電流0.02mAにて0.2Cレートで充電を行った。充電が完了した後、ラミネート電池から正極を取り出し、ラミネート電池に使用した電解液に含まれる一成分の溶液で洗浄して乾燥させ、正極から正極活物質を削り取った。アルミニウムセルに、電解液に使用するエチレンカーボネートと、正極から削り取った正極活物質を0.40:1.0の重量比で入れ、示差走査熱量を昇温速度5.0℃/minで測定した。

示差走査熱量分析(DSC: Differential Scanning Calorimetry)は、物質および基準物質の温度をプログラムに従って変化させながら、

その物質と基準物質に対するエネルギー入力の違いを温度の関数として測定する方法である。低温部では温度が上昇しても示差走査熱量は変化しなかったが、ある温度以上では示差走査熱量が大きく増大した。この時の温度を発熱開始温度とした。発熱開始温度が高いほど熱安定性がよい。

【0151】

(5) 放電容量維持率

充電電位 4.2 V、放電電位 2.75 V、放電負荷 1 C の条件で充放電を繰り返し行い、100 サイクル後の放電容量を測定した。得られた 100 サイクル後の放電容量の値を 1 サイクル後の放電容量の値で除して、放電容量維持率を求め、サイクル特性を評価した。

【0152】

結果を第 2 表に示す。

第 2 表から、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、インピーダンスが低減しており、出力特性に優れていることが分かる。また、負荷平均電位が高く、負荷特性、熱安定性およびサイクル特性に優れていることが分かる。

【0153】

【表 2】

第 2 表

	負荷容量維持率 (%)	負荷平均電位 (V)	インピーダンス (Ω)	発熱開始温度 ($^{\circ}\text{C}$)	放電容量維持率 (%)
実施例 2	92.0	3.681	5.8	174.0	79.2
比較例 3	91.6	3.507	10.0	163.9	39.3

【図面の簡単な説明】

【0154】

【図 1】実施例 1 で得られた正極活物質について EPMA によって 300 μm 間の 2 点について Zr のライン分析をした結果を示す図である。

【図 2】実施例 1 で得られた正極活物質について EPMA によって 300 μm 間の 2 点について Mg のライン分析をした結果を示す図である。

【図 3】実施例 2 で得られた正極活物質について EPMA によって 300 μm 間の 2 点について Zr のライン分析をした結果を示す図である。

【図 4】実施例 2 で得られた正極活物質について EPMA によって 300 μm 間の 2 点について Mg のライン分析をした結果を示す図である。

【図 5】実施例 2 で得られた正極活物質について EPMA によって 300 μm 間の 2 点について Al のライン分析をした結果を示す図である。

【図 6】比較例 1 で得られた正極活物質について EPMA によって 300 μm 間の 2 点について Zr のライン分析をした結果を示す図である。

【図 7】比較例 1 で得られた正極活物質について EPMA によって 300 μm 間の 2 点について Mg のライン分析をした結果を示す図である。

【図 8】比較例 2 で得られた正極活物質について EPMA によって 300 μm 間の 2 点について Zr のライン分析をした結果を示す図である。

【図 9】比較例 2 で得られた正極活物質について EPMA によって 300 μm 間の 2 点について Mg のライン分析をした結果を示す図である。

【図 10】層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を示す模式図である。

【図 11】正極の模式的な断面図である。

【図 12】円筒型電池の模式的な断面図である。

【図 13】コイン型電池の模式的な部分断面図である。

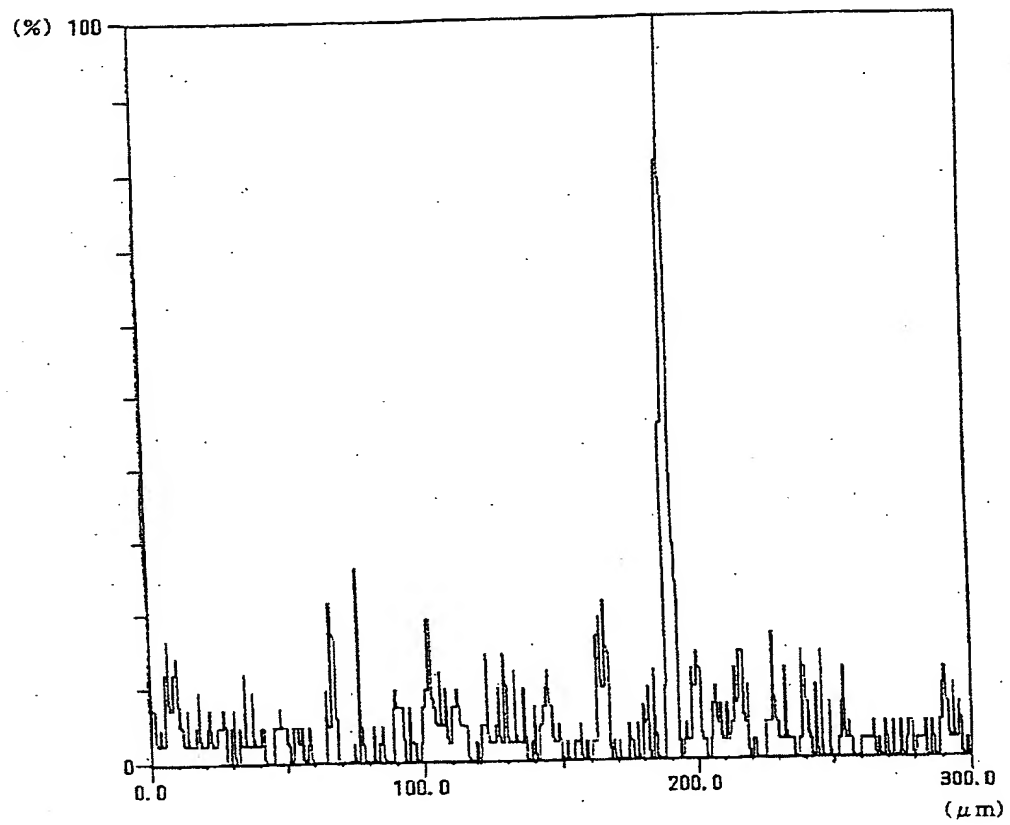
【図 14】角形電池の模式的な断面斜視図である。

【符号の説明】

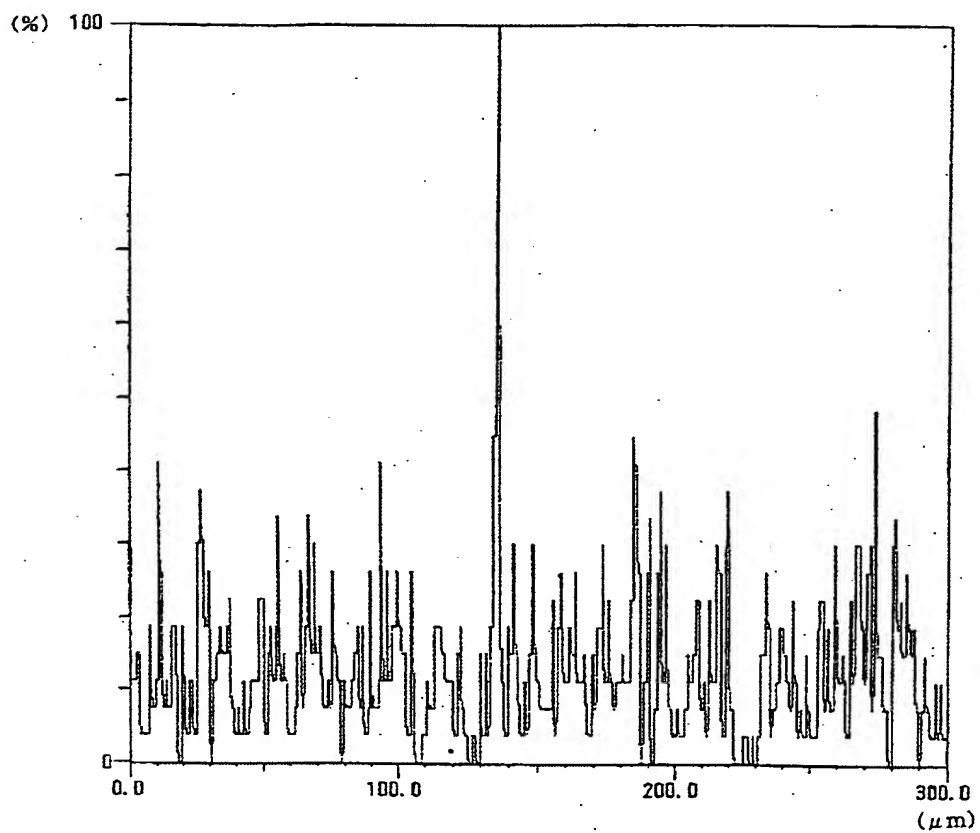
【0155】

- 1 3 a サイト
- 2 6 c サイト
- 3 3 b サイト
- 4 結着剤
- 5 活物質
- 1 1 負極
- 1 2 集電体
- 1 3 正極
- 1 4 セパレーター
- 2 0 円筒型電池
- 3 0 コイン型電池
- 4 0 角型電池

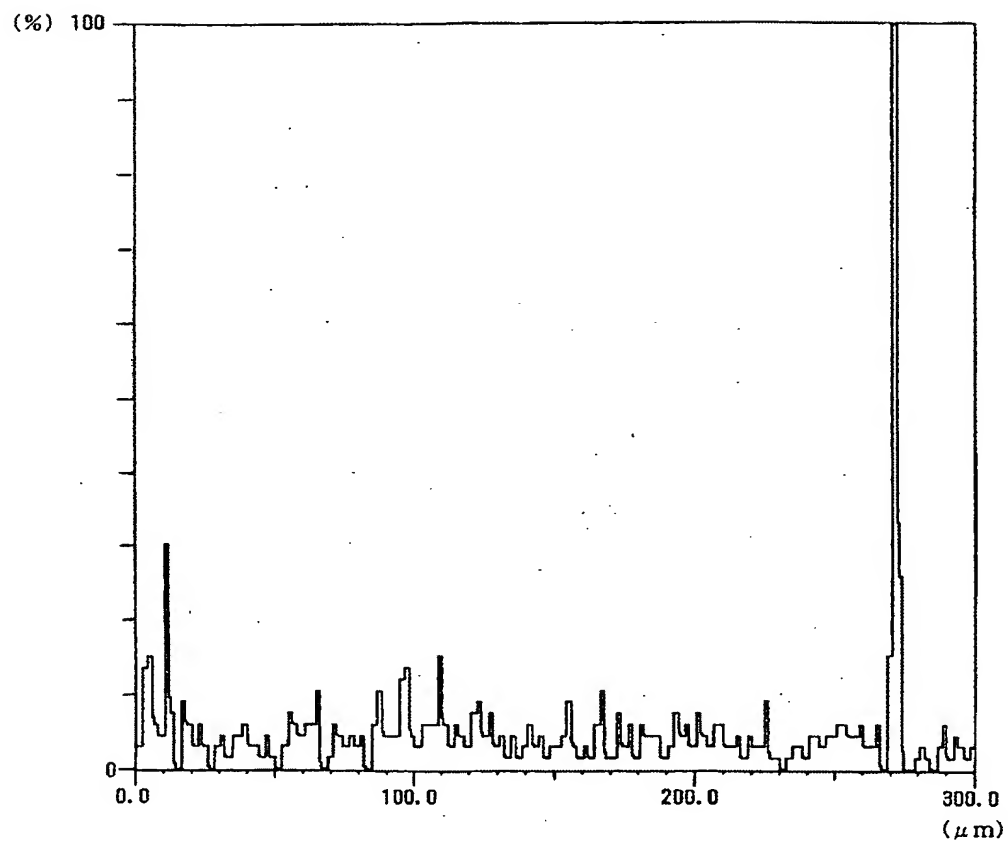
【書類名】 図面
【図 1】



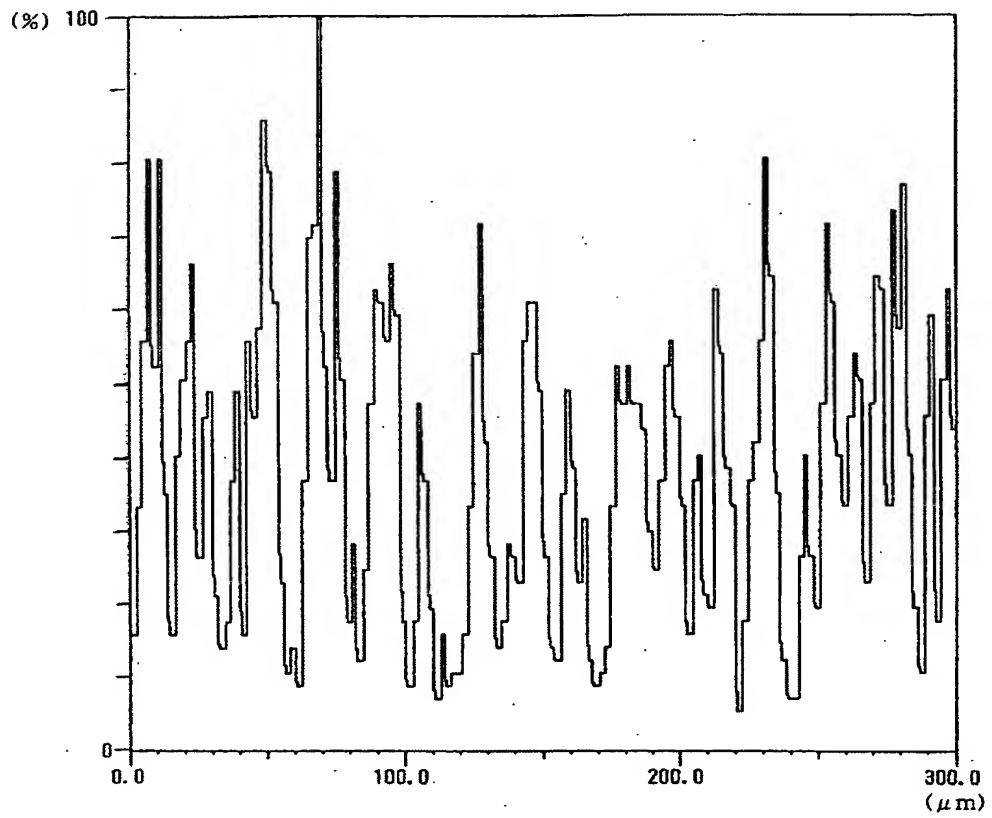
【図 2】



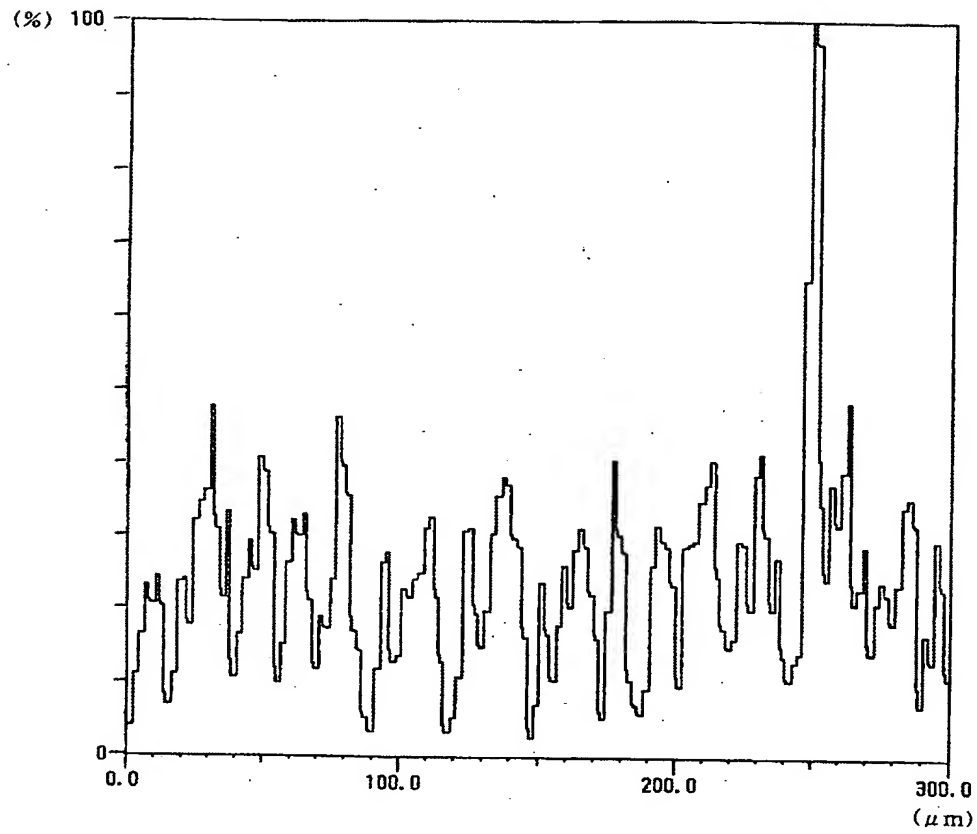
【図 3】



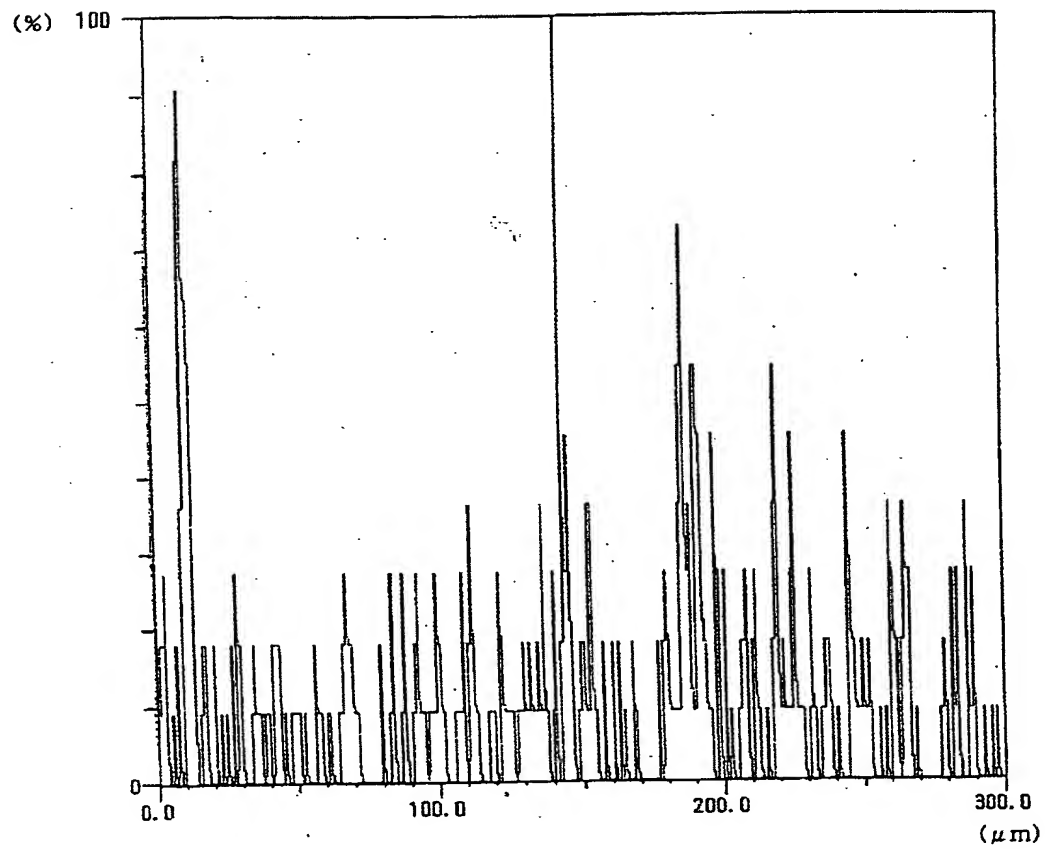
【図 4】



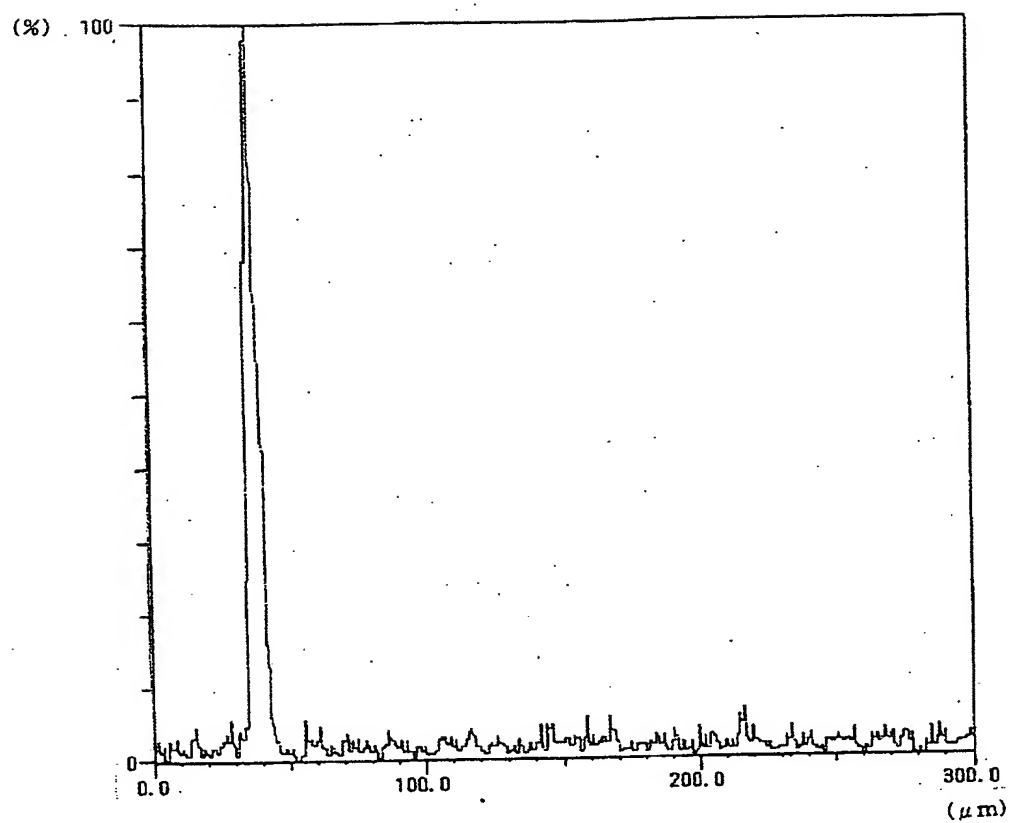
【図 5】



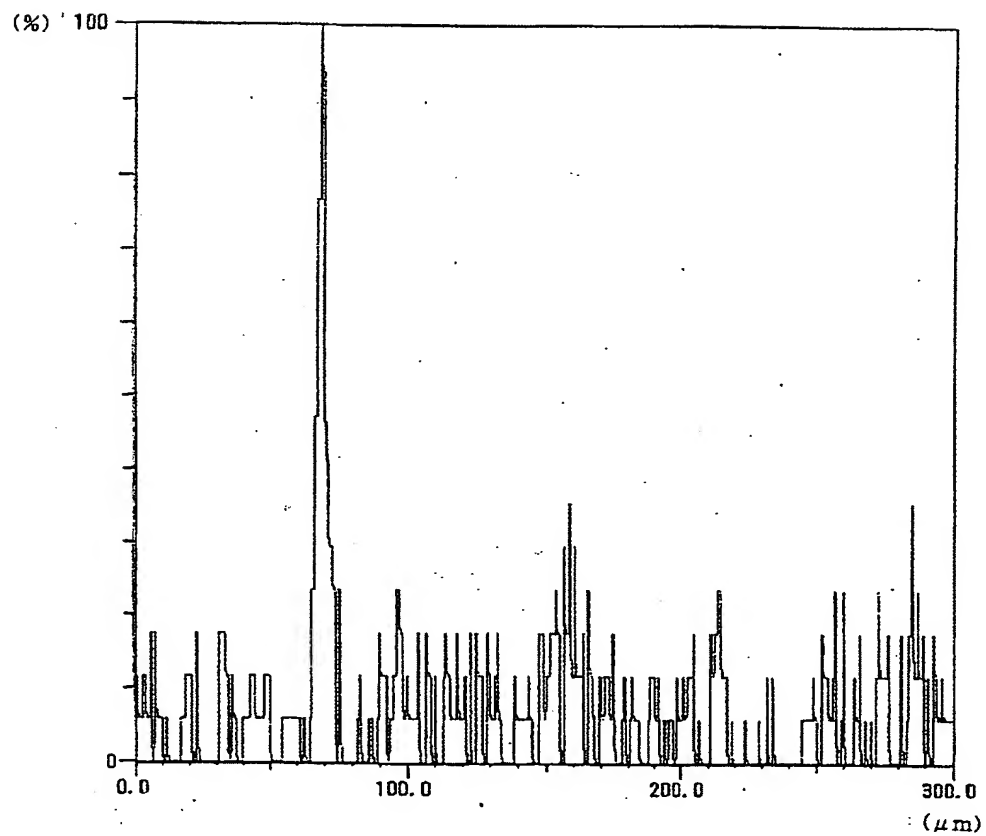
【図 6】



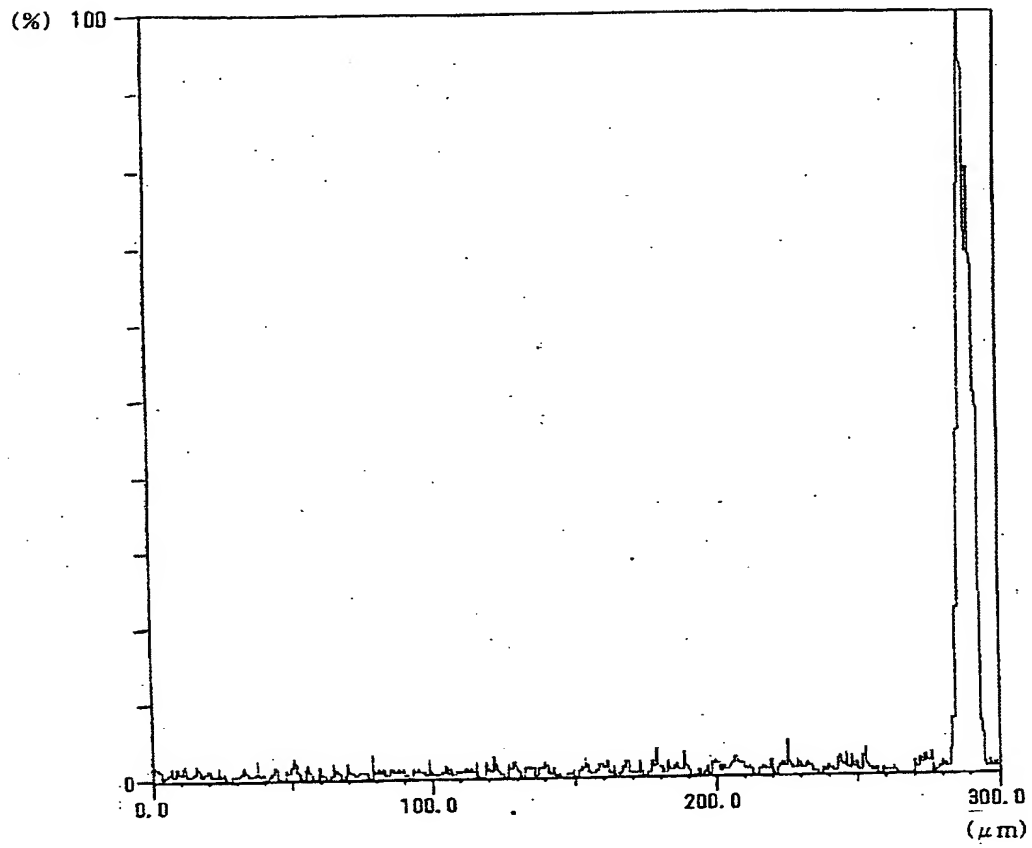
【図 7】



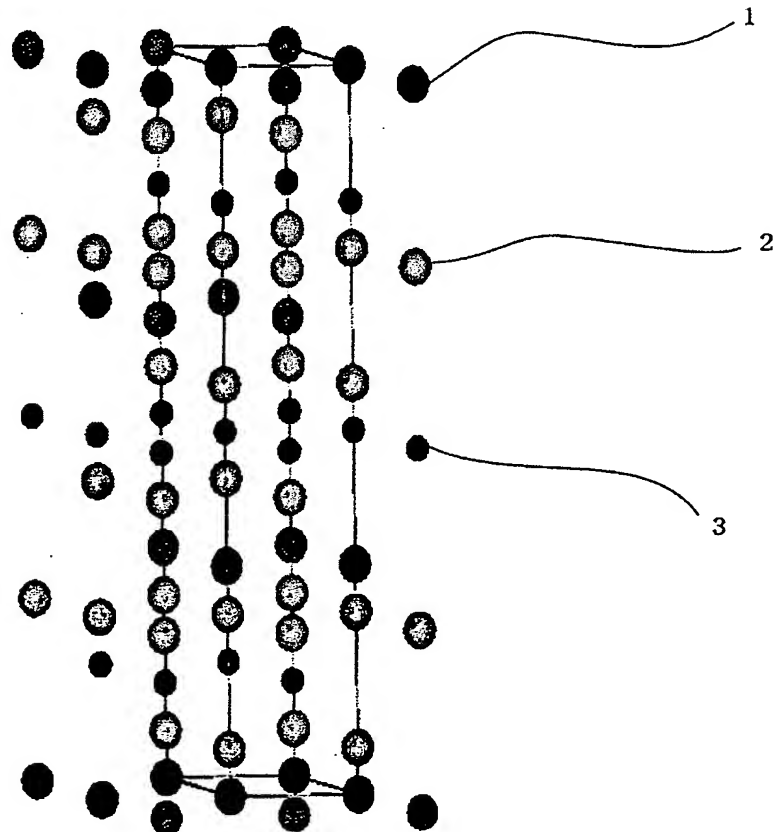
【図 8】



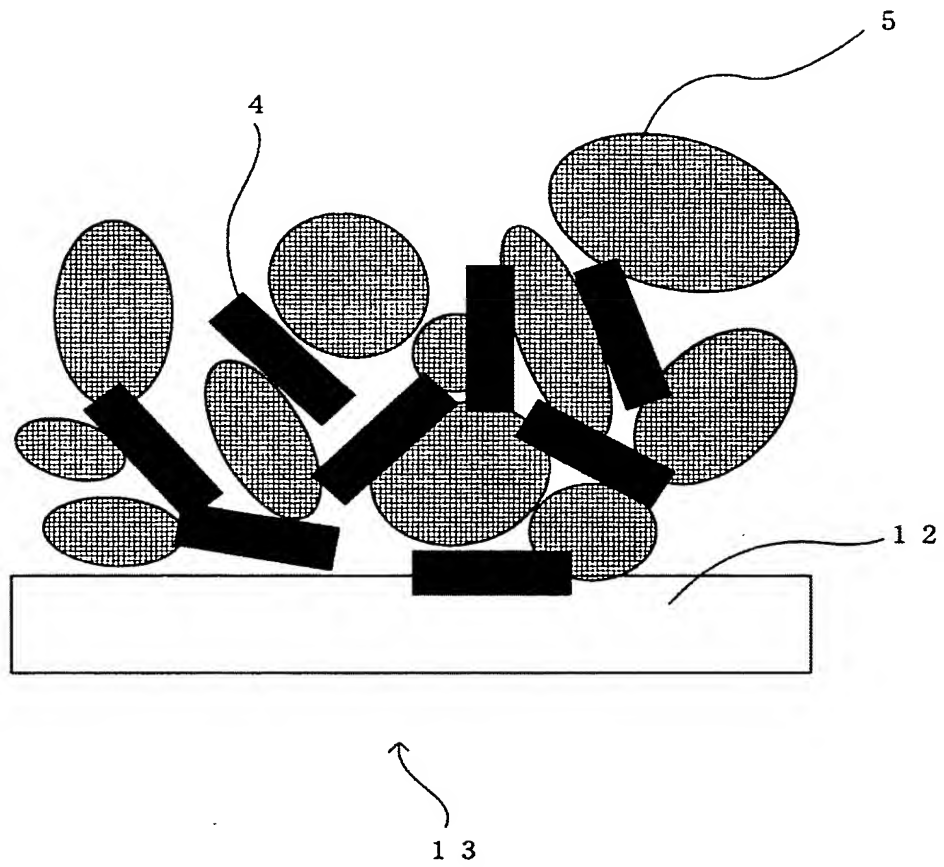
【図 9】



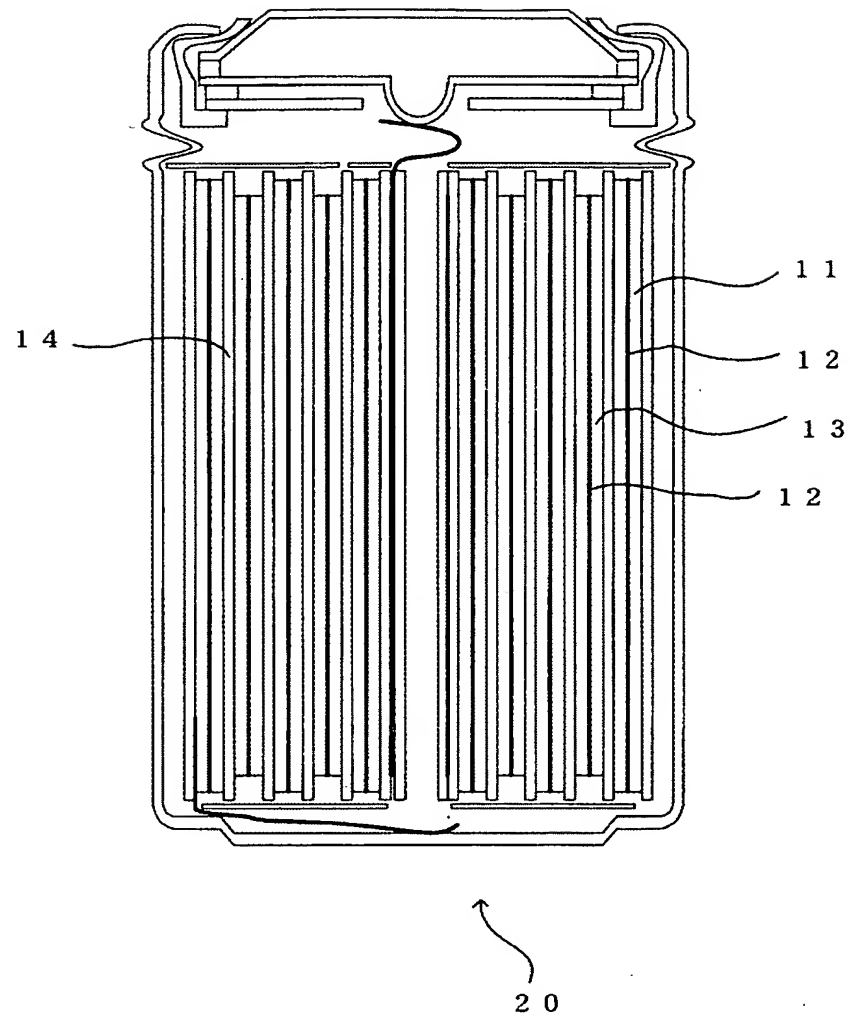
【図 10】



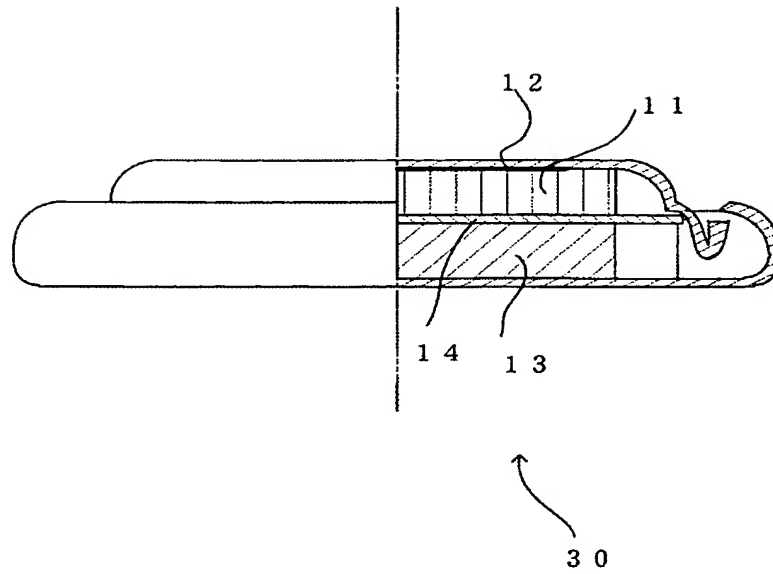
【図 11】



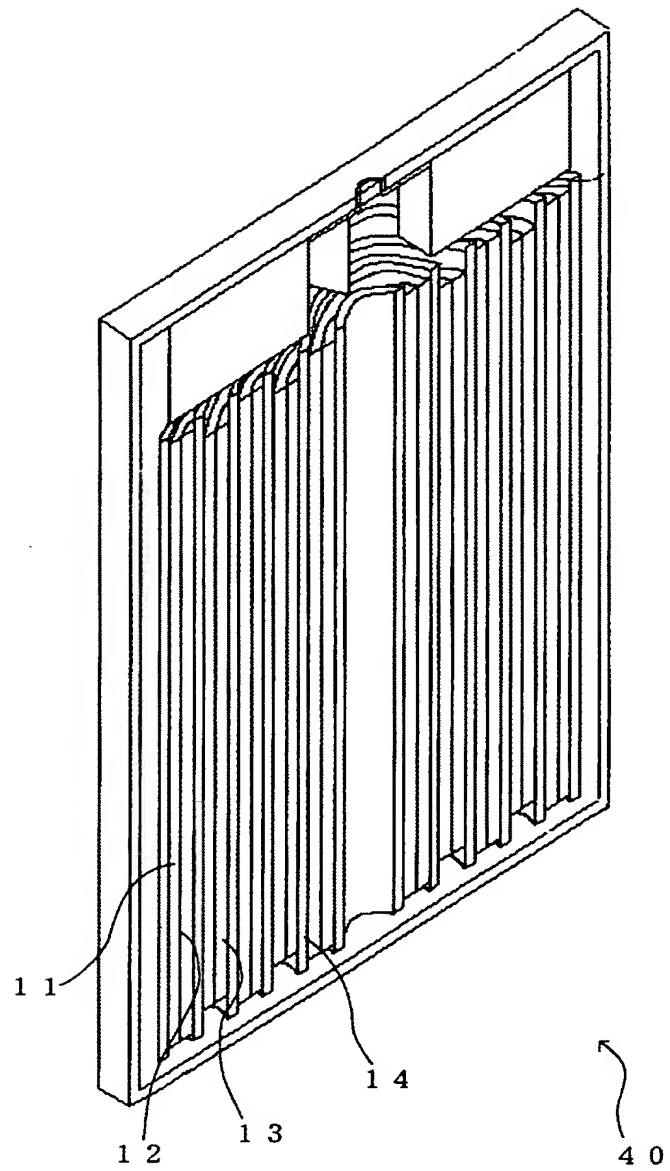
【図 12】



【図 13】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性を有する非水電解質二次電池用正極活物質および非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】

非水電解質二次電池用正極活物質を、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合が20%以上であり、かつ、前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるマグネシウムの存在割合が20%以上である、構成とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 3 2 8 5 6
受付番号	5 0 3 0 2 1 4 5 8 4 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 1 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 15 年 12 月 26 日

特願 2 0 0 3 - 4 3 2 8 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 6 0 5 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0

氏 名

日亜化学工業株式会社